UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

***INJEÇÃO DE OZÔNIO EM SOLO PROVENIENTE DE ÁREA
CONTAMINADA POR COMPOSTOS ORGÂNICOS –
COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS DE INTERESSE***

Maurício Gardinali Junior

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2013

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**"INJEÇÃO DE OZÔNIO EM SOLO PROVENIENTE DE ÁREA CONTAMINADA
POR COMPOSTO ORGÂNICOS - COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS
DE INTERESSE"**

MAURÍCIO GARDINALI JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Dr. Raphael Hypólito

Titulares: Dr. Joel Barbujani Sígolo

Dr. Daniel Marcos Bonotto

SÃO PAULO
2013

Versão corrigida

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**INJEÇÃO DE OZÔNIO EM SOLO PROVENIENTE DE ÁREA
CONTAMINADA POR COMPOSTOS ORGÂNICOS –
COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS DE INTERESSE**

Maurício Gardinali Junior

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
VERSÃO CORRIGIDA**

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

A VERSÃO ORIGINAL DESTA DISSERTAÇÃO ESTÁ DISPONÍVEL NA
BIBLIOTECA DO IGc - USP

SÃO PAULO

2013

DEDALUS - Acervo - IGC

30900031844

T
G219
M. i
V. corrigida
e. 2

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação
do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Gardinali Junior, Maurício

Injeção de ozônio em solo proveniente de área
contaminada por compostos orgânicos - comportamento
de íons metálicos de interesse / Maurício Gardinali
Junior. -- São Paulo, 2013.

120 p. : il.

Dissertação (Mestrado): IGc/USP

Orient.: Hypólito, Raphael

1. Hidrogeologia 2. Oxidação Química 3. Ozônio
4. Remediação 5. Mobilidade Iônica I. Título

Dedico este trabalho a minha esposa Lidiane, exemplo de dedicação e maturidade. Minha grande companheira e amiga, ao longo destes anos juntos você tem-me inspirado a ser um homem melhor a cada dia. Eu te amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Raphael Hypólito, primeiramente pela oportunidade de desenvolver este estudo acadêmico sob sua orientação e também por toda atenção e amizade.

À equipe do laboratório de Hidrogeoquímica III, Daniela Gamito, Marisa Pugas, Ernesto Sumi por todo apoio.

Aos amigos de longa data Eber Wood e Lucas Lacerda da empresa Reconditec pelo fornecimento do gerador de ozônio utilizado durante o experimento.

As empresas Arcadis, Fator Ambiental e ECD Sondagens pelo fornecimento de equipamentos e pessoal para realização das atividades de campo.

Aos técnicos José Paulo do Laboratório de Preparação de Amostras, Paulo Mori do Laboratório de Fluorescência de Raios X, Elaine do Laboratório de Sedimentologia e Flavio do Laboratório de Difração de Raios X.

Ao prezado técnico de laboratório Ricardo "Odracir" pela atenção e grande ajuda com a confecção do material empregado no experimento realizado.

A Magali da Seção de Pós Graduação do Instituto de Geociências pelo apoio e atenção.

A Lidiane, minha esposa, pela paciência e principalmente pelo apoio durante os trabalhos laboratoriais realizados.

Aos meus pais por sempre terem me incentivado com meus estudos.

RESUMO

GARDINALI, M. J. Injeção de ozônio em solo proveniente de área contaminada por compostos orgânicos – Comportamento de íons metálicos de interesse. São Paulo, 2013. 120 f. (Dissertação) Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

A utilização de ozônio como agente oxidante tem apresentado resultados positivos para a degradação de contaminantes orgânicos em subsuperfície. O ozônio apresenta alta reatividade, tanto com os compostos orgânicos de interesse quanto com os compostos inorgânicos presentes no meio, principalmente com os íons metálicos constituintes da matriz sólida, mobilizando-os para a água subterrânea. Este estudo detectou e quantificou os íons metálicos de interesse presentes na matriz sólida, sendo estes: Fe, Al, Mn, Cr, Pb, Ni e Zn. Também foram determinados os íons que foram mobilizados da matriz sólida, a partir da injeção do ozônio em solo proveniente de uma área contaminada por compostos orgânicos.

Palavras chave: Hidrogeologia 2. Oxidação Química 3. Ozônio 4. Remediação 5. Mobilidade Iônica

ABSTRACT

GARDINALI, M. J. Ozone injection into the soil from the area contaminated by organic compounds - Behavior of metal ions of interest. São Paulo, 2013. 120 f. (Dissertation) Master - Institute of Geosciences, University of São Paulo.

The use of ozone as an oxidizing agent has shown positive results for the degradation of organic contaminants in the subsurface. Ozone is highly reactive with both the organic compounds of interest as with inorganic compounds present in the environment, especially with the metal ions of the solid matrix constituents, mobilizing them into groundwater. This study detected and quantified the metal ions of interest present in the solid matrix, namely: Fe, Al, Mn, Cr, Pb, Ni and Zn. Ions that have been mobilized from the solid matrix due to the ozone injection in soil from a contaminated area for organic compounds were also determined.

Keywords: Hydrogeology 2. Chemical Oxidation 3. Ozone 4. Remediation 5. Ion mobility

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1- Diagrama de estabilidade do alumínio, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	10
Figura 2 - Diagrama de estabilidade do ferro, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	11
Figura 3 - Diagrama de estabilidade do manganês, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	13
Figura 4 - Diagrama de estabilidade do cromo, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	14
Figura 5 - Diagrama de estabilidade do níquel, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	16
Figura 6 - Diagrama de estabilidade do chumbo, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	18
Figura 7 - Diagrama de estabilidade do zinco, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$	19
Figura 8 - Quadro das características físico-químicas do ozônio.....	20
Figura 8 - Padrões de fluxo de ar em meios porosos com granulometrias diferentes.....	22
Figura 9 - Formação de bolhas em areia grossa.....	25
Figura 10 - Formação de canais em areia fina.....	25
Figura 11 - Transferência de massa durante injeção de ar.....	26
Figura 12 - Quadro das condições do teste e resultados.....	28
Figura 13 - Localização da área em estudo.....	37
Figura 14 – Geologia Regional da área estudada.....	39
Figura 15 - Localização do Aquífero São Paulo.....	41
Figura 16 - Sonda portátil com unidade hidráulica.....	44
Figura 17 - <i>Liner</i> tubular de polietileno.....	45
Figura 18 - Amostragem <i>direct push</i>	45
Figura 19 - Amostra acondicionada em <i>liner</i>	46
Figura 20 - Localização dos poços de monitoramento existentes na área de interesse.....	50
Figura 21 - Quadro das metodologias analíticas e parâmetros analisados no solo.....	52
Figura 22 - Localização dos pontos selecionados para análises de solo.....	53
Figura 23 - <i>Liners</i> perfilados no laboratório.....	54

Figura 24 - Amostra Composta.....	56
Figura 25 - Amostra Quarteada.....	56
Figura 26 - Volume final da amostra.....	56
Figura 27 - Amostra disposta para secagem.....	57
Figura 28 - Amostra destorroadada com marreta.....	57
Figura 29 - Amostra peneirada – fração < 2 mm.....	57
Figura 30 - Metodologias analíticas e parâmetros analisados na água subterrânea.....	60
Figura 31 - Localização do ponto selecionado para os trabalhos experimentais.....	61
Figura 32 - Localização exata das amostras submetidas à ação do ozônio em laboratório.....	62
Figura 33 - Cilindro de Oxigênio Pressurizado (capacidade 190 Kg/ cm ²).....	64
Figura 34 - Gerador de ozônio (capacidade 5g/h).....	65
Figura 35 - Fluxômetro escala 50 cc/min.....	65
Figura 36 - Esquema do sistema para aplicação de ozônio gasoso através de colunas de solo.....	66
Figura 37 - Alcance de injeção ao longo de seção filtrante de 30 cm de comprimento operando com vazão máxima.....	67
Figura 38 - Alcance de injeção ao longo de seção filtrante de 3,5 cm de comprimento operando com vazão máxima.....	68
Figura 39 - Disposição esquemática de cada coluna para aplicação de ozônio gasoso.....	69
Figura 40 - Reposicionamento da seção filtrante.....	69
Figura 41 - Sistema de injeção em funcionamento.....	71
Figura 42 - Mapa potenciométrico.....	75
Figura 43 - Projeção em diagrama triangular de Sheppard dos dados granulométricos da amostra de solo AS-30.....	77
Figura 44 - Gráfico com resultado da Análise de Difração de Raio X para a amostra de solo AS-30.....	78

Figura 45 - Difração de Raios X dos solos das colunas 0, 1, 2, 3 e 4 indicando presença essencial de Caulinita e Gibbsita.....	93
Figura 46 - Resultados da extração nítrica para Fe_{Total}	99
Figura 47 - Cátions de Al^{3+} adsorvidos.....	101
Figura 48 - Cátions de alumínio em solução intersticial.....	101
Figura 49 - Amostras de solo do perfil de sondagem correspondentes a coluna 2.....	103
Figura 50 - Cátions adsorvidos de Al^{3+} em função do inverso da raiz quadrada do tempo.....	106
Figura 51 - Concentração máxima adsorvida de Al^{3+}	107
Figura 52 - Cátions adsorvidos de Fe_{Total} em função do inverso da raiz quadrada do tempo.....	108
Figura 53 - Concentração máxima adsorvida de Fe_{Total}	109

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1. Características físico-químicas do ozônio.....	21
Tabela 2. Relação de sondagens, profundidade de coleta e respectivos parâmetros.....	47
Tabela 3. Características dos poços de monitoramento e medições de N. A.....	48
Tabela 4. Relação entre as sondagens e amostras contínuas.....	55
Tabela 5. Períodos de ozonização de cada coluna.....	70
Tabela 6. Períodos de ozonização de cada coluna X reposicionamento da seção filtrante.....	70
Tabela 7. Dados monitorados no sistema de injeção.....	72
Tabela 8. Resultados de carga hidráulica.....	74
Tabela 9. Resultados referentes à composição granulométrica da amostra de solo AS-30.....	76
Tabela 10. Resultados referentes à composição química da amostra de solo AS- 30 (elementos maiores - %)......	79
Tabela 11. Resultados referentes à composição química da amostra de solo AS-30 (elementos traço - mgkg^{-1})......	80
Tabela 12. Atributos do solo para a amostra AS-30.....	81
Tabela 13. Resultados de alcalinidade no solo ($\text{mgCaCO}_3\text{Kg}^{-1}$).....	83
Tabela 14. Resultados Analíticos Parâmetros Físicos e COT – Solo.....	83
Tabela 15. Resultados de parâmetros monitorados durante a coleta de amostras de água subterrânea.....	85
Tabela 16. Resultados analíticos para VOC em água subterrânea.....	86
Tabela 17. Resultados analíticos para TPH em água subterrânea (a).....	87
Tabela 17. Resultados analíticos para TPH em água subterrânea (b).....	88
Tabela 18. Resultados analíticos para metais em água subterrânea (a).....	89
Tabela 18. Resultados analíticos para metais em água subterrânea (b).....	90
Tabela 19. Resultados de Alcalinidade e COT na água subterrânea.....	91

Tabela 20. Composição química das amostras de solo (elementos maiores %)	94
Tabela 21. Resultados das análises químicas das amostras de solo (elementos traço mgkg^{-1})	94
Tabela 22. Dados dos atributos do solo (colunas 0 a 4)	95
Tabela 23. Resultados das extrações nítricas (a) e aquosas (b) (mgL^{-1})	97
Tabela 24. Cátions adsorvidos (mgL^{-1})	97
Tabela 25. Composição química dos materiais de duas profundidades Diferentes	104
Tabela 26. Dados de atributos do solo dos materiais de duas profundidades diferentes	104

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
3.1. Sorção.....	5
3.2. pH do solo.....	7
3.3. Óxido-redução.....	7
3.4. Íons metálicos de interesse.....	9
3.5. Transporte de ozônio em água subterrânea.....	20
3.6. Reações de transferência de massa.....	29
4. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	36
5. GEOLOGIA.....	37
5.1. Geologia Regional.....	37
5.2. Hidrogeologia regional.....	40
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
6.1. Execução de sondagens e coleta de amostras solo.....	44
6.2. Instalação de poços de monitoramento e coleta de amostras de água subterrânea.....	46
6.3. Trabalhos Laboratoriais.....	51
6.4. Trabalhos experimentais.....	60
6.5. Experimento 1.....	63
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72

7.1. Hidrogeologia local.....	72
7.2. análise granulométrica.....	76
7.3. Análises Mineralógicas.....	77
7.4. Análises químicas.....	78
7.5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	92
8. CONCLUSÕES.....	110
9. BIBLIOGRAFIA.....	113

1. INTRODUÇÃO

É bastante difundida a tecnologia de tratamento municipal de água potável através da aplicação de ozônio. Nas últimas décadas tem-se publicado também muitos estudos referentes ao seu uso em projetos de remediação em áreas contendo concentrações de poluentes orgânicos que se encontram acima dos padrões de qualidade em solo e águas subterrâneas (ITRC, 2005).

Na zona saturada, por se tratar de um gás altamente reativo, a aplicação do ozônio como agente de remediação pode ser vantajosa sobre os oxidantes líquidos comuns. Oxidantes líquidos possuem limitações de contato com o contaminante em relação ao ozônio gasoso.

A alta reatividade do ozônio pode degradar uma grande variabilidade de contaminantes através de reações de oxidação, por exemplo: organoclorados alifáticos, organoclorados aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, hidrocarbonetos de petróleo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, explosivos nitroamina, nitroaromáticos, dioxinas entre outros. (Siegrist et al., 2011).

Em áreas onde sistemas de injeção de ar e extração de vapores do solo foram operados para a remoção da maior parte da massa de contaminantes existentes, nota-se que compostos cujas características de baixa volatilidade e recalcitrância à biodegradação não são eficientemente removidos por tais técnicas (Clayton, 2000). Nessas situações a injeção de ozônio foi eficientemente utilizada para a remoção da fase residual, apresentando elevada reatividade e alta

capacidade de degradação, principalmente entre os combustíveis derivados do petróleo.

De forma similar à tecnologia de injeção de ar, o ozônio pode ser co-injetado com oxigênio na zona saturada através de poços de injeção. O maior desafio para uma aplicação efetiva do ozônio em zona saturada recai sobre os aspectos de distribuição do fluxo de ar ao redor dos poços de injeção (HEIN et al., 1997).

O ozônio é um gás altamente reativo, instável, sendo um agente oxidante forte e não seletivo que reage tanto em meio aquoso quanto em meio gasoso. Essas reações podem ser diretas ou indiretas envolvendo a formação de radicais livres intermediários, os quais também possuem capacidade de oxidação em relação aos compostos de interesse. Assim, alguns contaminantes podem ser mais sensíveis às reações diretas do que às reações de oxidação a partir de radicais livres intermediários. Portanto, o caminho de reação mais eficiente é determinado pelas características do contaminante alvo e pelas características da composição geoquímica da formação aquífera.

A caracterização das condições geoquímicas específicas da área é essencial para a aplicação da técnica de oxidação química *in situ*, uma vez que o sistema deve ser dimensionado para oxidar os contaminantes, os efeitos das reações de autodecomposição e a Demanda Natural de Oxidante (DNO) intrínseca do aquífero. Quando as quantidades destes parâmetros se elevam, as

taxas de reação do ozônio também são aumentadas e a distância máxima alcançada pelo transporte do oxidante diminui.

Os três parâmetros mais críticos para o sucesso da ozonização são: permeabilidade, teor de matéria orgânica e demanda de oxidante (ITRC, 2005). Durante a injeção de ozônio na zona saturada do aquífero, os fenômenos relacionados ao transporte e transferência de massa determinam o comportamento do oxidante e influenciam diretamente a eficácia do projeto.

Algumas interações com o solo e águas subterrâneas podem ser produtivas com formação de radicais livres que aumentam a taxa de oxidação, enquanto outras reações são não produtivas, podendo-se mencionar o consumo do oxidante por espécies que não são alvos do projeto de remediação. Vários estudos suportam evidências de que a presença natural de óxidos metálicos no solo promove a catálise do ozônio (SIEGRIST et al., 2011).

Outro fator importante é o efeito da presença de matéria orgânica natural no solo que pode exercer grande demanda de ozônio, afetando diretamente a efetividade das reações e a tratabilidade dos contaminantes de interesse. Hsu e Masten (2001) preconizam a relação aproximada de 5,4 mg de ozônio consumido para cada mg de matéria orgânica natural. Depois da aplicação do ozônio o tamanho médio das moléculas das substâncias húmicas é consideravelmente reduzido, indicando que a aplicação do ozônio não destrói totalmente a matéria orgânica natural existente no solo. Assim, essas moléculas com tamanho menor não têm a capacidade de sorver contaminantes hidrofóbicos aumentando a efetividade da degradação destes contaminantes pela oxidação

com o ozônio (KAINULAINEN et al.,1994). Ainda, as reações químicas entre ozônio e matéria orgânica também podem promover reações, como as que formam radical hidroxila, e mecanismos de degradação, como criação de substrato capaz de promover biodegradação à partir de formação de substâncias húmicas. Essas reações entre ozônio e matéria orgânica resultam na possível formação de um substrato capaz de promover biodegradação, conforme observado por Ohlenbusch et al. (1998) e Lim et al. (2002) e descrito por Siegrist et al.(2011).

Solutos dissolvidos, como carbonatos, bicarbonatos, sulfatos e cloretos possuem potencial significativo para interagir com radical hidroxila (OH^*), formando reações intermediárias e outros radicais, os quais não degradam compostos orgânicos. Assim, existe o potencial de que estas reações possam afetar a eficácia da remediação com o ozônio, especialmente onde a degradação de contaminantes por radicais livres são relevantes.

Neste estudo foi realizada injeção de ozônio através de colunas de solo, visando avaliar o comportamento de íons metálicos, uma vez que o ozônio tem potencial para aumentar a mobilidade de íons no solo.

2. OBJETIVOS

Detectar e quantificar os íons metálicos de interesse que são mobilizados da matriz sólida pelo processo de injeção do ozônio.

Estudar os mecanismos de mobilização iônica resultantes da remediação com ozônio.

Determinar o aumento das concentrações iônicas disponível em água subterrânea.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A seguir serão tratados os principais parâmetros físico-químicos e íons metálicos associados ao solo.

3.1. Sorção

O fenômeno de sorção se refere à aderência e penetração de partículas (íons, átomos, moléculas, etc.) em uma superfície sólida, enquanto que a liberação das partículas para o fluido é denominado dessorção. São fenômenos de sorção: a absorção, adsorção, trocas iônicas e quimiossorção (FETTER, 2001).

Na **absorção** ocorre difusão, penetração, incorporação do soluto através de materiais sólidos. (HYPOLITO et. al, 2011).

A **adsorção** é o mecanismo pelo qual uma substância sólida (adsorvente) atrai à própria superfície partículas dissolvidas (adsorvato) em uma solução, desempenhando papel fundamental na disponibilização de metais do solo. As adesões resultantes de ligações covalentes e eletrostáticas formam adesões mais estáveis (ex: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e cátions de elementos-traço) ou **quimiossorção**, cujas características principais é a irreversibilidade, enquanto que as ligações que ocorrem por Forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio são mais fracas (ex: moléculas polares, como a água e compostos orgânicos contendo em sua fórmula oxigênio e nitrogênio), ou **fisiossorção** possuindo como principal característica a reversibilidade.

Considerando um argilomineral como adsorvato, no qual prevalecem cargas negativas na superfície, íons como H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ e Mg^+ e cátions de elementos-traço ao se aproximarem do colóide competem com as moléculas da água e com as partículas já adsorvidas, levando a deslocamentos parciais ou totais com liberação/adesão do soluto dos sítios de adsorção (HYPOLITO et. al, 2011).

Além da competição pelos sítios de adsorção existentes entre processos de quimiossorção e fisiossorção também ocorre competição entre íons devido à afinidade do colóide em adsorver cátions com diferentes valências, seguindo a ordem $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. De forma geral o potencial iônico (carga/raio iônico) indica o grau de afinidade entre solo e metal, assim, entre cátions de mesmo número de oxidação, aqueles que apresentam menor raio aproximam-se com maior facilidade da superfície coloidal favorecendo a adsorção.

O processo pelo qual cátions são atraídos para a região próxima à superfície de minerais de argila carregados negativamente é chamado Capacidade de Troca Catiônica e o processo pelo qual ânions são atraídos para a região carregados positivamente é chamado de Capacidade de Troca Aniônica. Tais processos compõem os fenômenos de **trocas iônicas**. A capacidade de Troca Catiônica é a habilidade que uma fase sólida possui em substituir e/ou reter cátions em quantidades estequiométricas sem modificar sua composição original, sendo expressa em termos de quantidade de carga que os colóides podem reter por unidade de peso ou volume.

3.2. pH do solo

Este fator controla os mecanismos de adsorção, dissolução e precipitação de íons metálicos na forma de óxidos-hidróxidos, carbonatos, fosfatos, etc. Geralmente, quando o pH diminui, o número de sítios negativos livres na superfície sólida disponíveis para adsorção de cátions também diminui potencializando a mobilidade dos metais pela competição como, por exemplo, entre Al^{3+} e H^+ .

3.3. Óxido-redução

A aptidão que uma espécie química apresenta em receber ou ceder elétrons corresponde ao potencial de óxido-redução. A Eletronegatividade é a

medida da aptidão de um elemento atrair elétrons, isto é quanto maior a eletronegatividade, mais ela tende a receber elétrons. As ligações entre os átomos com eletronegatividade semelhantes tendem a ser covalentes e aqueles com eletronegatividade muito diferentes tendem a ser iônicas. A diferença entre as eletronegatividades de dois átomos é uma medida da ionicidade da ligação e, se este valor superar 1,7 elétron-volts (eV) a ligação será puramente iônica.

Sempre que há uma oxidação haverá simultaneamente uma redução e vice-versa, desta forma quando um contaminante ocorre em água subterrânea ele é oxidado e assim tem-se uma reação de oxidação.

Águas subterrâneas podem, dependendo de sua composição, apresentar variações na sua tendência para oxidar ou reduzir em função das concentrações de doadores de elétrons e receptores de elétrons. Ambiente com concentrações elevadas de receptores de elétrons (agentes oxidantes como O_2) em relação aos doadores de elétrons (agentes como Fe (0) reduzindo) tendem para reações de oxidação. Por outro lado, ambientes com uma grande quantidade de doadores de elétrons em relação aos receptores de elétrons apresentam tendência para a ocorrência de reações de redução.

A diminuição do Eh causa a solubilização de espécies que se reduzem para formas mais solúveis em água, assim Fe(III) passa a Fe (II) e Mn (IV) para Mn (II). No entanto, ambientes onde os níveis de potencial de óxido-redução (Eh) tornam-se mais negativos, favorecem, por exemplo, a redução de SO_4^{2-} a S^{2-} e a precipitação de íons de metais pesados como Pb, Ni, Zn, Cd e Cu como sulfeto (POHLAND, 1992).

3.4. Íons metálicos de interesse

A ocorrência de concentrações nas amostras de solo coletadas podem estar associadas à geoquímica do sistema deposicional que sedimenta todo o material proveniente das porções à montante da cidade de São Paulo, mais precisamente da Serra do Mar. Os sedimentos provenientes da Serra do Mar são, em sua grande maioria, formados por solos de alteração de rochas do embasamento, que contém esses metais na composição das argilas que se formam através do processo de intemperismo das rochas.

Alumínio

O alumínio é constituinte comum e abundante na crosta terrestre na forma de óxido de alumínio (Al_2O_3) e apresenta baixa densidade. É também um metal não pesado, apesar de ser um elemento tóxico especialmente para plantas. (HYPOLITO et al., 2011). A dose semanal tolerável é de 1 mg de alumínio por quilograma de massa corporal (WHO, 2010). Portanto, uma pessoa de 50 kg teria uma dose tolerável de 50mg de alumínio por semana.

Algumas pessoas manifestam alergia ao alumínio, sofrendo dermatites ao seu contato, inclusive desordens digestivas ao ingerir alimentos cozidos em recipientes de alumínio. Para as demais pessoas o alumínio não é considerado tão tóxico como os metais pesados, ainda que existam evidências de certa toxicidade quando ingerido em grandes quantidades. A exposição a altas

concentrações pode causar problemas de saúde principalmente sob a forma de íons. A Figura 1 apresenta o diagrama de estabilidade do alumínio.

Figura 1 – Diagrama de estabilidade do alumínio, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
 Fonte: TAKENO, 2005

De acordo com o diagrama observar-se que as formas iônicas do alumínio dependem exclusivamente da variação do pH.

Ferro

As principais fontes naturais de Ferro resultam de processos de intemperismo de minerais componentes de rochas, podendo também ocorrer como material particulado na atmosfera. Em sua maioria é encontrado na forma

de óxidos/hidróxidos como os minerais magnetita (Fe_3O_4), goethita (FeOOH), ilmenita (FeOTiO_2) e hematita (Fe_2O_3). A hematita ocorre em várias rochas como granitos, sienitos, traquitos, andesitos, oriundo da cristalização magmática; em pegmatitos ou granitos pegmatóides, devido a processos pneumalíticos.

A necessidade mínima de Ferro para o ser humano varia em função do sexo e idade, podendo ser de 10 a 50 mg / dm^3 . (WHO, 1995). A Figura 2 apresenta o diagrama de estabilidade do ferro.

Figura 2 – Diagrama de estabilidade do ferro, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
Fonte: TAKENO, 2005

De acordo com o diagrama é possível observar que as formas iônicas do ferro são fortemente dependentes da variação do pH, variando também em função do Eh (V).

Manganês

Os estados de oxidação mais comuns do manganês são +2, +3, +4, +6 e +7. Compostos de manganês onde o manganês se apresenta com estado de oxidação +7, os quais podem ser transformados no óxido instável Mn_2O_7 e compostos do ânion permanganato MnO_4^- de cor púrpura intensa, são poderosos agentes oxidantes (HOLLEMAN, 1985). O estado de oxidação mais estável para o manganês é +2. O estado de oxidação +2 é o estado utilizado por organismos vivos para suas funções essenciais; outros estados costumam ser tóxicos para o corpo humano.

Em águas subterrâneas ocorre na forma de manganês (II), que é forma maior estabilidade. Ele ocorre em pH baixo e ambiente redutor. As outras 2 formas são favorecidas em ambientes oxidantes e pH elevado (HYPOLITO, 1980; ALLOWAY, 1995; THORNTON, 1995).

Sua toxidez é bem estabelecida, a inalação de compostos (e.g. em atividades de extração de minérios) tem efeito sobre o sistema nervoso central, mesmo em pequenas concentrações após exposição por longos períodos. Todavia o elemento não apresenta risco carcinogênico significativo.

A Figura 3 apresenta o diagrama de estabilidade do manganês.

Figura 3 – Diagrama de estabilidade do manganês, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
 Fonte: TAKENO, 2005

De acordo com o diagrama é possível observar que a disponibilidade do manganês é fortemente dependente da variação do pH, sendo susceptíveis também a variação em função do Eh (V).

Cromo

O cromo é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço, é muito resistente à corrosão e ocorre em diversos estados de oxidação (2+ a 6+). A forma trivalente – Cr (III) e hexavalente – Cr (VI) ocorrem naturalmente no meio ambiente, sendo que na maioria dos solos ocorre como Cr (III), insolúvel e pouco móvel e em ambiente oxidante ocorre como Cr (VI) que é

solúvel, móvel e muito tóxica. O Cromo (III) em $\text{pH} > 5,5$ precipita completamente e sua solubilidade decresce com $\text{pH} > 4,0$ (ALLOWAY, 1995), sob condições oxidantes (500 mV) e pH entre 5,0 e 7,0 predomina o Cr^{3+} ocorrendo sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. O Cr (VI) é muito instável em solos, sendo facilmente mobilizado tanto em meio ácido como em alcalino em $\text{pH} 7,0$ ocorre sob a forma de CrO_4^{2-} . A Figura 4 apresenta o diagrama de estabilidade do cromo.

Figura 4 – Diagrama de estabilidade do cromo, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
Fonte: TAKENO, 2005

De acordo com o diagrama é possível observar que a disponibilidade do cromo é susceptível tanto a variação do pH, quanto alterações no Eh (V).

Níquel

Evidências obtidas a partir de estudos geofísicos e análises de meteoritos indicam que o níquel ocorra em abundância no núcleo terrestre, formando ligas metálicas com o ferro. Seu principal minério é a pentlandita (FeS.NiS). Seu estado de oxidação mais comum é +2 e a maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel pH <6,5 e em pH>6,7 ocorrendo predominantemente na forma insolúvel como hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) (SUNDERMAN, 1998; KABATA & PENDIAS, 2001). Em solos com pH alcalino (pH 8,0) as formas mais prováveis de ocorrência do níquel em solução são Ni(OH)^+ e Ni^{2+} , ocorrendo também NiCO_3 , NiHCO_3^+ e NiB(OH)_4^+ (SPOSITO, 1989, ALLOWAY, 1995).

As espécies catiônicas Ni^{2+} e NiOH^+ são as mais fortemente adsorvidas devido à sua afinidade com a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês presentes nas superfícies da fase sólida. Apesar da adsorção do níquel ser dependente do pH para óxidos-hidróxidos e matéria orgânica a mesma é pouco dependente para caulinita e praticamente independente para montmorilonitas (UREN, 1992).

O níquel está normalmente presente nos tecidos humanos, sendo um metal essencial ao organismo. As ocorrências de toxicidade aguda são raras, porém a exposição crônica pode causar irritações nos olhos e pele (dermatite), dores, febre, insônia e náuseas além de rinite, asma e sinusite principalmente na

exposição de trabalhadores de siderúrgicas e refinarias. A Figura 5 apresenta o diagrama de estabilidade do cromo.

Figura 5 – Diagrama de estabilidade do níquel, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
 Fonte: TAKENO, 2005

De acordo com o diagrama é possível observar que a disponibilidade do níquel é susceptível apenas a variação do pH, sendo totalmente independente em relação as alterações no Eh (V).

Chumbo

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg. As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas, sendo a galena (sulfeto de chumbo) a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial (WHO, 1995).

Na maior parte, o chumbo é retido fortemente no solo, e muito pouco é transportado para águas superficiais ou profundas. São vários os fatores que interferem no transporte do chumbo dentro do solo e na disponibilidade do metal, tais como pH, composição mineral do solo, quantidade e tipo de matéria orgânica, presença de colóides inorgânicos e óxidos de ferro, características de troca iônica e quantidade do elemento no solo. (WHO, 1995).

O chumbo é adsorvido à matéria orgânica e, embora não sujeito à lixiviação, pode entrar nas águas superficiais como um resultado da erosão do solo impactado com chumbo. O metal também pode ser imobilizado pela troca iônica com óxidos hidratados ou argila, ou pela quelação com os ácidos fúlvicos e húmicos do solo. O chumbo inorgânico pode também estar ligado à matrizes cristalinas de rochas e permanecer imóvel (ATSDR, 1999).

As vias de exposição de chumbo são: a ingestão de alimentos, água, poeira e contato com o solo. Os sintomas são anemia, fadiga e desordem neurológica. Os efeitos crônicos incluem hipertensão, disfunção renal, má formação congênita, diminuição de espermatozoides e danos ao sistema nervoso. Não há indício de carcinogenicidade. A Figura 6 apresenta o diagrama de estabilidade do chumbo.

Figura 6 – Diagrama de estabilidade do chumbo, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
 Fonte: TAKENO, 2005

De acordo com o diagrama é possível observar que a disponibilidade do chumbo depende apenas da variação do pH, sendo totalmente independente em relação as alterações do Eh (V).

Zinco

O zinco é uma das substâncias mais comuns na crosta terrestre, podendo ser encontrada no ar, solo e água, além de todos os itens alimentares.

Praticamente o único estado de oxidação que apresenta é $2+$. Reage com ácidos não oxidantes passando para o estado de oxidação $2+$ liberando hidrogênio e pode dissolver-se em bases e ácido acético.

O zinco é um elemento essencial em nossa dieta, mas assim como sua carência, sua ingestão em excesso também pode causar problemas. Altas doses ingeridas em um curto espaço de tempo podem causar cólicas, náusea e vômitos, se ingeridas por um período maior podem causar anemia e diminuem as taxas do colesterol bom no organismo. Devido à falta de informações as autoridades competentes ainda não classificaram o zinco quanto à sua carcinogenicidade. A Figura 7 apresenta o diagrama de estabilidade do zinco.

Figura 7 – Diagrama de estabilidade do zinco, $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$
 Fonte: TAKENO, 2005

Observar-se que a disponibilidade do zinco é totalmente independente em relação as alterações do Eh (V), sendo dependente apenas da variação do pH.

3.5. Transporte de ozônio em água subterrânea

A injeção de ozônio na zona saturada é realizada fazendo uso de poços de injeção onde o ar e oxigênio puros contendo ozônio são injetados sob pressão, que é a técnica aplicada neste projeto. A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas do ozônio.

Tabela 1. Características físico-químicas do ozônio
(Fonte: SIEGRIST et al., 2011)

Propriedades	Valores	
Peso Molecular	48 g/mol	
Forma Física	gás incolor a azul claro	
Potencial de Redução	2,076 V	
Densidade	2,106 g/L	
Temperatura	Constante da Lei de Henry (atm m ³ / mol)	* Limite de solubilidade em água e concentração de 5% de ozônio em oxigênio puro
0	55,0	46,3
5	44,8	36,2
10	57,4	28,3
15	75,6	21,5
20	93,4	17,4
25	118,0	13,7
30	149,5	10,9
35	186,8	8,69

V: Volts; °C: Graus Celsius; g/mol: gramas por mol; g/L: gramas por litro; atm m³ / mol: atmosfera-metro cubico por mol

* Temperatura = 20°C e Pressão = 1 atm

Devido às similaridades com a técnica de injeção de ar relacionadas ao comportamento e transporte do ozônio na zona saturada é possível assumir os

mesmos princípios técnicos para ambas tecnologias, embora a injeção de ozônio na zona saturada ainda não tenha sido tão investigada e estudada quanto a técnica de injeção de ar.

Basicamente o transporte do ozônio em água subterrânea é definido por 3 processos:

- Transporte por fluxo contínuo de gás: ocorre em meio poroso parcialmente saturado - escala do poro;
- Transporte por fluxo de gás: ocorre em canais preferenciais de ar parcialmente saturados - macro escala;
- Transporte por fluxo de bolhas de ar: ocorre em formações com predominância de areias grossas e cascalho. DAHMANI et. al (1994), observaram em laboratório que o transporte através de bolhas prevalece quando o tamanho dos grãos superam 4 mm.

Basicamente 2 tipos padrões de fluxo de ar são observados durante processos de injeção de ar em meios porosos: fluxo descontínuo de bolhas e a formação de canais contínuos de fluxo ar. Resultados experimentais mostram que a formação de canais de fluxo de ar geralmente ocorrem em meios onde o tamanho dos poros são iguais ou menores que 2 mm, enquanto que o fluxo de bolhas geralmente ocorrem em meios onde o tamanho dos poros são maiores que 2 mm (BROOKS et al., 1999). A Figura 8 resume os padrões de fluxo observados em trabalhos experimentais como função do tamanho dos poros.

Figura 8 - Padrões de fluxo de ar em meios porosos com granulometrias diferentes
(Fonte: BROOKS et al., 1999)

Considerando uma bolha de ar dentro de um poro, ambos com a mesma ordem de tamanho o que definirá se o fluxo de ar ocorrerá pela formação de bolhas ou através de canais será a relação entre a pressão capilar associada à garganta do poro e a força de flutuabilidade associada à bolha de ar. A pressão capilar é dada pela eq. (1):

$$P_c = \frac{2\sigma}{r} = P_{NM} - P_M \quad (1)$$

σ = tensão interfacial ar-água

r = raio da garganta do poro

P_c = Pressão capilar

P_{NM} = Pressão do não molhante

P_M = pressão do molhante

Para uma bolha esférica em um líquido, a força de flutuabilidade (F_b) é definida pela eq. (2):

$$F_b = \left(\frac{4}{3} \pi r_b^3 \right) g \Delta \rho \quad (2)$$

F_b = força de flutuabilidade

r_b = raio da bolha

g = aceleração da gravidade

$\Delta \rho$ = diferença de densidade entre o objeto e o fluido ao redor

A força de flutuabilidade da bolha sofrerá uma ação oposta oferecida pela pressão capilar da garganta do poro, portanto a bolha de ar só conseguirá se mover se a força de flutuabilidade for maior que a pressão capilar, favorecendo a formação de fluxo através de bolhas. De maneira análoga o fluxo de ar através canais acontecerá se a pressão capilar for tamanha a ponto de impedir o avanço da bolha.

Nas formações aquíferas, a pressão capilar aumenta à medida que o tamanho dos poros diminui. Valores de saturação do ar menores que 10 % caracterizam a formação dos canais preferenciais de fluxo. Na realidade, a heterogeneidade influenciará diretamente a distribuição do ar pelo meio poroso,

impactando na determinação do raio de influência a ser considerado para o projeto, pois poderá favorecer a delimitação de regiões de fluxo contínuo. Valores de saturação do ar maiores que 10 % caracterizam a formação de canais preferenciais de fluxo contínuo. Altos valores de saturação resultarão em maiores taxas de transferência de massa e maior uniformidade de contato entre o ozônio e os contaminantes. Assim, a injeção do ozônio poderá apresentar-se como uma alternativa eficiente em formações onde há predominância de granulometria fina Clayton (1998).

O fluxo de gás através de canais preferenciais é o regime de transporte mais freqüente para a maioria dos sites, uma vez que a formação dos canais de fluxo ocorre onde o tamanho dos poros presentes possui a dimensão intermediária ou menor que 2 mm. Os resultados obtidos pelo experimento realizado por Brooks, et al. (1999) indicaram que o tamanho dos poros é o primeiro fator a influenciar no padrão de fluxo de ar em meio poroso. Os canais preferenciais de fluxo surgem quando a pressão capilar na interface ar-água apresenta valor próximo à pressão de injeção em subsuperfície. O tamanho e número dos canais de ar aumentam linearmente com o aumento do fluxo de ar na areia fina, enquanto diferenças insignificantes foram observadas no tamanho das bolhas em areia grossa (CHAO, et al. 2008).

Elder e Benson (1999) utilizaram imagens digitais para determinar o diâmetro, espaçamento e tortuosidade dos canais de ar através de meios inicialmente saturados contendo granulometria grossa, fina e mista. Tais propriedades geométricas foram utilizadas para estimar a área superficial da

interface ar-água por unidade de volume de solo. Primeiramente o experimento indicou que os canais de fluxo ao redor do ponto de injeção assumem forma de V para meios de granulometria grossa e forma de U para meios onde há predominância de granulometria fina. Chao et al., 2008, através de fotografias de Raios X mostrou a formação de bolhas e canais dependendo do tamanho dos poros, conforme Figura 9 e Figura 10:

Figura 9 - Formação de bolhas em areia grossa
(Fonte: CHAO et al., 2008)

Figura 10 - Formação de canais em areia fina
(Fonte: CHAO et al., 2008)

Elder e Benson (1999) utilizaram imagens digitais para determinar o diâmetro, espaçamento e tortuosidade dos canais de ar através de meios inicialmente saturados contendo granulometria grossa, fina e mista (Figura 11).

Figura 11 - Transferência de massa durante injeção de ar
(Fonte: Elder e Benson, 1999)

Tais propriedades geométricas foram utilizadas para estimar a área superficial da interface ar-água por unidade de volume de solo. Primeiramente este experimento também indicou que os canais de fluxo ao redor do ponto de injeção assumem forma de **V** (granulometria grossa) e forma de **U** (granulometria fina).

O experimento indicou que o diâmetro dos canais de ar variou entre 2,8 e 8,1 mm, sendo que os maiores diâmetros se configuraram no meio de granulometria mais fina. O valor da distância de espaçamento entre os canais variou de 8,3 a 19,4 mm, onde os maiores espaços também se formaram meio de

granulometria fina. Através da eq. (3), foram estimados valores para a área superficial da interface ar-água por unidade de volume de solo variou de 0,02 a 0,2 mm²/mm³.

$$a_0 = \frac{3,63}{D_c (T)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{D_c}{S_c} \right)^2 \quad (3)$$

a_0 = área superficial da interface ar-água por unidade de volume de solo

D_c = diâmetro do canal

S_c = espaçamento entre os canais

T = tortuosidade, dada pela eq. (4):

$$T = (L_c / L_a)^2 \quad (4)$$

L_a = medição feitas através de imagens digitais do comprimento aparente do canal

L_e = medição feitas através de imagens digitais do comprimento efetivo do canal

A Figura 12 apresenta as condições de realização do teste e os respectivos resultados.

Granulometria		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
		Grossa	Grossa	Fina	Fina	Mista
P_a (kPa)		0,5	0,5	3,8	3,8	1,4
Pressão de injeção (kPa)		4,1	11,0	10,3	17,2	4,8
Vazão de injeção (L/min)		0,35	11,1	12,0	17,1	4,4
D_c (mm)		8	3	5	6	3
	No. de medições	75	50	37	36	41
	Variação	0,5-8,0	1,0-7,5	3,0-11,5	3,0-11,0	..5-7,0
S_c (mm)	Média	3,8	2,9	8,1	7,0	2,8
	No. de medições	47	15	7	3	7
	Variação	4-25	4-15	15-23	13-15	5,5-11
Fator de Tortuosidade	Média	10,3	8,5	19,4	14,3	8,3
	No. de medições	23	10	9	10	9
	Variação	0,56-0,81	0,69-1,0	0,93-1,0	0,82-1,0	0,85-1,0
Média D_c/S_c	Média	0,81	0,86	0,97	0,97	0,94
		0,37	0,34	0,42	0,49	0,34

Figura 12 - Quadro das condições do teste e resultados
(Fonte: Elder e Benson, 1999)

Apesar de serem coerentes com dados da literatura aplicada para zona insaturada, os valores obtidos para a região superficial da interface ar-água por unidade de volume de solo ainda é conservador devido ao fato de que a tortuosidade para a escala de campo pode ser maior e também as superfícies dos canais consistem de água e minerais. Ambos os fatores afetam a transferência de massa e merecem ser estudados.

Estes valores, em conjunto com a forma geométrica (U) assumida pelos canais em meios de granulometria fina indicam que a área superficial da interface ar-água pode ser maior para este tipo de composição geométrica dos poros, corroborando com Clayton (1998), em relação à maior eficiência da injeção de ar em meios de granulometria fina.

3.6. Reações de transferência de massa

As taxas de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase aquosa são definidas pelas concentrações em ambas as fases. A taxa de transferência de massa do ozônio é maior quando as concentrações do mesmo na fase gasosa são maiores que as concentrações na água subterrânea. O experimento realizado por Chao et al. (2008), envolvendo a técnica de injeção de ar, apontou que o coeficiente de transferência massa ar-água encontrado é diretamente proporcional a taxa de fluxo de ar e ao tamanho das partículas do solo, contudo inversamente proporcional ao coeficiente da lei de Henry, indicando que o coeficiente de transferência de massa ar-água é extremamente sensível ao tamanho dos poros e taxa do fluxo de ar.

A oxidação dos contaminantes com ozônio ocorre através de mecanismos de transferência de massa similares aos observados por Chao et al. (2008), ou seja:

- difusão e volatilização dos contaminantes nos canais onde ocorrem as reações de oxidação e;
- difusão do ozônio na fase gasosa onde ocorrem as reações de oxidação do contaminante.

As taxas das reações do ozônio são um fator primário no controle do transporte do ozônio em subsuperfície. A taxa de decomposição do ozônio em fase aquosa é dada em função do pH (LANGLAIS et al., 1991), óxidos metálicos,

concentração do contaminante alvo e demanda natural de oxidante do solo (CHOI et al., 2002; LIM et al., 2002).

Reações na Zona Não Saturada

As reações na fase gasosa dividem-se em reações homogêneas e heterogêneas. Nas reações homogêneas o ozônio reage com os contaminantes da fase gasosa, já nas reações classificadas como heterogêneas o ozônio reage com os contaminantes adsorvidos e na fase livre, nas interfaces líquida ou sólida. Com base na cinética das reações e nas concentrações do ozônio utilizadas na injeção, as reações homogêneas são um processo significativo para compostos orgânicos voláteis, enquanto as reações heterogêneas compõem os processos mais importantes para compostos orgânicos não voláteis. Para este estudo as reações em fase gasosa não serão relevantes, uma vez que a contaminação da área em estudo encontra-se na zona saturada.

Reações na Zona Saturada

As reações em fase aquosa ocorrem à partir da taxa de transferência da massa do ozônio gasoso para a água subterrânea. Por difusão, a diferença entre a concentração do ozônio nas fases gasosa e aquosa provoca a transferência de massa do ozônio em busca do equilíbrio de concentração em ambas as fases. Entretanto, a matriz aquífera exerce uma demanda constante pelo oxidante uma

vez que o ozônio apresenta alto índice de reatividade com os compostos orgânicos e inorgânicos. Assim, este equilíbrio nunca é atingido. A princípio, são observadas duas vias para as reações de decomposição que subsidiam a elevada taxa de reatividade do ozônio em meio aquoso: as reações diretas de oxidação, que causam transformação de um composto orgânico sem envolvimento de radicais livres intermediários e as reações de decomposição devido à geração de radicais livres, as quais ocorrem especialmente em soluções aquosas alcalinas.

Reações Diretas de Oxidação

As reações diretas de oxidação são divididas em dois mecanismos principais: a ciclo-adição do ozônio a uma dupla ligação entre carbonos e adição eletrofílica do ozônio a um hidrocarboneto aromático. Em geral, estes mecanismos de oxidação indicam que a natureza da oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio possui caráter seletivo. A taxa de reação do ozônio com eteno e derivados cloroeteno mostrou que a taxa de reação é governada pela densidade de elétrons da ligação dupla, quase exclusivamente após o mecanismo Criegee (DOWIDEIT et al., 1998).

No primeiro mecanismo, o ozônio forma um complexo heterocíclico intermediário denominado ozonídeo primário, que é instável e se decompõe rapidamente quebrando a dupla ligação entre carbonos, deixando um composto do grupo carbonila. As carbonilas também são instáveis e são facilmente

decompostas por reações de hidrólise. Este mecanismo também pode formar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como subproduto.

No segundo mecanismo ocorre a adição eletrofílica de ozônio a anéis aromáticos a partir da retirada de elétrons de posições eletronicamente enriquecidas no anel aromático. O resultado desta oxidação é a adição de uma hidroxila à posição atacada pelo ozônio, com produção de um anion superóxido $[\text{O}_2]^-$. Com base nestes dois mecanismos é possível afirmar que as reações diretas com ozônio apresentam alta reatividade com qualquer contaminante contendo duplas ligações entre carbonos, contaminantes aromáticos e compostos fenólicos. Na maioria dos casos, as reações ocorrem com compostos fenólicos que resultam em subprodutos que são posteriormente decompostos pela ação do ozônio. Os compostos aromáticos com grupos funcionais doadores de elétrons como as hidroxilas e aminas promovem reações com o ozônio, enquanto os compostos com grupos funcionais aceptores de elétrons como nitro (NO_2^-), carboxila (COOH^-) ou halo (Cl^- , Br^- , I^-) tendem a inibir estas reações.

Reações de Oxidação com Radicais Livres

As reações de decomposição do ozônio com radicais livres têm início com o radical hidroxila conforme a eq. (5):

A partir da equação acima, foram propostos dois mecanismos para a decomposição do ozônio em radicais livres. O primeiro foi proposto por Staehelin e Hoigné em 1982 e por Hoigné e Bader em 1983a, 1983b, o segundo por Tomiyasu et al. em 1985. As maiores diferenças entre ambos os mecanismos é que o primeiro propõe o comportamento de vários radicais, especialmente trióxido de hidrogênio ($\text{HO}_3^\bullet$) e tetraóxido de hidrogênio ($\text{HO}_4^\bullet$) tendo o ânion superóxido ($[\text{O}_2^{\bullet-}]$) como propagador das reações formadoras de espécies oxigenadas reativas e o outro modelo dá ênfase apenas ao papel desempenhado pelo ânion hidroperóxido (HO_2^-) na propagação das reações formadoras de espécies oxigenadas reativas, sem considerar a formação intermediária dos radicais trióxido de hidrogênio ($\text{HO}_3^\bullet$), tetraóxido de hidrogênio ($\text{HO}_4^\bullet$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os dois mecanismos são descritos a seguir.

De acordo com o primeiro mecanismo a eq. (6) produz anion super oxido ($[\text{O}_2^{\bullet-}]$) e radical peridroxila ($\text{HO}_2^\bullet$) conforme abaixo:

Devido ao meio alcalino o radical peridroxila ($\text{HO}_2^\bullet$) se dissocia em super óxido ($[\text{O}_2^{\bullet-}]$), conforme eq. (7):

Estequiometricamente, com base nas equações (6) e (7), é possível notar que para cada mol de O_3 introduzido na reação, são produzidos dois mols de $[O_2^{\cdot-}]$. Consequentemente, os ânions super óxidos ($O^{\cdot-}$) iniciam uma série de reações com o ozônio, onde várias espécies oxigenadas reativas são formadas. De acordo com o mecanismo proposto as espécies formadas são: ozonídeo ($O_3^{\cdot-}$), radical hidroxila ($OH^{\cdot}$), trióxido de hidrogênio ($HO_3^{\cdot}$), tetraóxido de hidrogênio ($HO_4^{\cdot}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A sequência de reações, eq.(8) a eq.(14), apresentada abaixo ilustra a formação destas espécies.

O mecanismo proposto por Tomiyasu et al. em 1985 não inclui a formação intermediária dos radicais trióxido de hidrogênio ($HO_3^{\cdot}$), tetraóxido de hidrogênio ($HO_4^{\cdot}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Tal mecanismo considera apenas a transferência de um elétron, resultando na formação de radical hidroxila ($OH^{\cdot}$) e ânion ozonídeo ($O_3^{\cdot-}$) conforme eq. (15):

O mecanismo também considera a possibilidade da transferência de dois elétrons, ao invés de um, resultando na formação de um ânion hidroperóxido (HO_2^-) e oxigênio atmosférico (O_2). A eq. (16) ilustra tal reação:

As reações entre ozônio (O_3) e ânion hidroperóxido (HO_2^-) resultam na formação de radicais hidroxilas, tendo o ozonídeo (O_3^-) como composto intermediário mais recorrente. As reações abaixo ilustram a formação destas espécies eq. (17) a eq. (23).

Influência do pH nos Caminhos das Reações Diretas e Radicais Livres

A taxa de decomposição do ozônio é diretamente proporcional ao pH, ou seja quanto maior o valor do pH maior a taxa de decomposição. Portanto, o mecanismo de oxidação direta é favorecido sob condições de pH ácido, enquanto o mecanismo de oxidação através de radicais livres se torna dominante sob condições de pH neutro e alcalino. As concentrações de ozônio nunca atingem o limite de solubilidade em fase aquosa devido a decomposição das reações em água, especialmente sob condições alcalinas (LANGLAIS et al., 1991).

4. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área estudada possui área de 3304 m² e está localizada na Zona Leste do Município de São Paulo – SP, com longitude: 338,18 km UTM (O) e latitude: 7392,71 km UTM (S) (Figura 13).

Figura 13 - Localização da área em estudo

5. GEOLOGIA

5.1. Geologia Regional

A área estudada encontra-se sobre os depósitos sedimentais do grupo Taubaté que preenchem as bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda. Eles compreendem as formações Resende (Er), Tremembé (Et) e São Paulo (Esp). Mais especificamente a área encontra-se sobre a formação Resende

que ocupa as porções basais e laterais do rift e corresponde a um sistema de leques aluviais associado à planície fluvial de rios entrelaçados, meandantes e fluvio-lacustres (RICCOMINI, 1989).

A espessura média do pacote sedimentar é da ordem de 100 m e, em algumas áreas, as espessuras totais dos sedimentos chegam a atingir mais de 250 m. (ROCHA, 2005). Riccomini e Coimbra (1992) afirmam que a reativação de antigas falhas resultou em um intricado traçado com reflexos na espessura de sedimentos que afetaram toda a sequência estratigráfica sedimentar da bacia, resultando em uma superfície de contato entre a base do aquífero e o topo do embasamento pré-Cambriano extremamente irregular.

A porção proximal do sistema de leques é caracterizada por depósitos de diamictitos e conglomerados, com seixos, matacões e blocos angulosos a subarredondados, normalmente polimíticos, em matriz lamítica e arenosa, arcoseana, e gradação normal ou inversa (RICCOMINI, 1989). Depósitos que correspondem à porção distal dos leques aluviais são representadas por lamitos predominantemente arenosos e arenitos. Os arenitos apresentam estratificação cruzada acanalada de médio porte e níveis conglomeráticos com seixos de quartzo, quartzito, feldspato e de rochas do embasamento, com gradação normal ou inversa. Estes sedimentos ocorrem interdigitados com os conglomerados e diamictitos das porções proximais dos leques aluviais. Associados ao lamitos ocorrem crostas calcíticas, sob a forma nodular, possivelmente correspondendo a horizontes pedogenéticos tipo caliche.

A área está inserida dentro da Bacia de São Paulo que, por sua vez, está localizada no Planalto Paulistano e compreendem as Formações Resende e São Paulo, ambas de idade cenozóica, além de sedimentos quaternários e Suítes Graníticas Indiferenciadas. A Bacia de São Paulo é hoje entendida como uma das unidades integrantes do RIFT Continental do Sudeste do Brasil - RCSB, que compreende a Bacia de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda e foi objeto de estudo por RICCOMINI (1989) que tentou estabelecer as relações entre a tectônica e a sedimentação nestas bacias.

5.2. Hidrogeologia regional

A área de estudo está situada sobre o aquífero São Paulo, o qual encontra-se inserido dentro da Bacia de São Paulo pertencente ao Planalto Paulistano. O aquífero São Paulo é constituído por rochas sedimentares que ocupam uma área com mais de 1000 km² de extensão, limitada pela Serra do Mar, a sul, e a Serra da Cantareira, a norte (Figura 15).

Figura 15 - Localização do Aquífero São Paulo
(Fonte: ROCHA, 2005)

Formado a mais de 2 milhões de anos este aquífero é caracterizado como descontínuo de extensão regional limitada, tipo multicamada com intercalações de sedimentos, ora mais arenosos, ora mais argilosos depositados sobre as rochas do embasamento cristalino, podendo ser semi-confinado ou confinado e de transmissividade variável, baixa a elevada.

Sobre este pacote sedimentar desenvolveu-se um sistema de drenagem representado principalmente pelos Rios Tietê e Pinheiros e seus afluentes, Tamanduateí, Arincaduva, Pirajussara e outros. Neste aquífero estão incluídos os sedimentos mais recentes depositados nas planícies de seus principais rios e

afluentes, resultando em um relevo de colinas com altitudes variando de 710 a 839 m (ROCHA, 2005).

A qualidade natural das águas subterrâneas do Aquífero São Paulo é, no geral, adequada ao consumo para vários tipos de uso ou atividades. As concentrações de Boro e de Sódio indicam que estas águas se mostram adequadas para o uso agrícola, porém as maiores restrições estão associadas a presença de fluoreto, ferro e manganês.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi fundamentalmente baseada no levantamento de informações hidrogeológicas e geoquímicas do aquífero livre local, bem como dados referentes à caracterização dos contaminantes orgânicos existentes na zona saturada do referido aquífero. Foram realizados trabalhos de campo para coleta de amostras de solo e águas subterrâneas e trabalhos de laboratório visando à caracterização hidrogeoquímica do aquífero livre.

Os estudos culminaram com trabalhos experimentais em laboratório executados em colunas de solo.

O processamento dos dados levantados em campo foram executados a partir das ferramentas computacionais do *software* Microsoft Office Excel 2003.

Os mapas temáticos utilizados para representar a localização da área, os perfis construtivos dos poços de monitoramento e litológicos, plumas de

contaminação, *design* do sistema de injeção de ozônio, foram elaborados com o uso de fotos de satélite do *Google Earth* e do *software* Auto CAD 2009, respectivamente.

O trabalho de campo que visou o refinamento do modelo conceitual hidrogeológico foi conduzido entre 25 de julho e 06 de setembro de 2011, tendo como referência as informações apresentadas pelos relatórios de Investigação Preliminar (ARCADIS, 2010a), Investigação Confirmatória (ARCADIS, 2009) e Investigação Detalhada e Análise de Risco à Saúde Humana (ARCADIS, 2010b).

O escopo do levantamento dos dados de campo, realizado entre 25 de julho de 2011 e 06 de setembro de 2011, contemplou as seguintes atividades:

1. Execução de sondagens para reconhecimento do solo;
2. Instalação de poços de monitoramento;
3. Coleta de amostras de solo;
4. Coleta de amostras de água subterrânea.

Após a caracterização da área e elaboração do modelo conceitual da contaminação, foram realizados trabalhos laboratoriais e experimentais a partir da seleção de 1 amostra, dentre as coletadas em 6 pontos situados na região de maior representatividade da contaminação existente na zona saturada do aquífero livre em estudo.

6.1. Execução de sondagens e coleta de amostras solo

As sondagens foram executadas utilizando uma sonda portátil com torque máximo de 600 N.m equipada com trados helicoidais sólidos de 6 polegadas de diâmetro. A sonda é composta por uma torre de 2,80 m de altura e uma unidade hidráulica separada (Figura 16).

Figura 16 - Sonda portátil com unidade hidráulica

Para a coleta de amostras de solo, foi empregada a metodologia *direct push*, através da cravação de amostradores tubulares (*liners*), com uso de martelete. Foram utilizados amostradores tubulares de polietileno com 1 m de comprimento e 1 polegada de diâmetro que permitem a coleta de amostras indeformadas de solo. Estes amostradores são instrumentos versáteis, tanto para amostragem de solo em superfície quanto em profundidades maiores, e permitem a coleta de amostras pouco alteradas mantendo, dessa forma, suas características físicas e químicas originais. As profundidades também foram definidas para caracterização do perfil litológico. A Figura 17 apresenta o

amostrador e a Figura 18 apresenta o martetele sendo utilizado para amostragem *direct push*.

Figura 17 - Liner tubular de polietileno

Figura 18 - Amostragem *direct push*

Durante os trabalhos de campo, primeiramente foram realizadas amostragens contínuas, visando uma composição precisa do perfil litológico da área. Essas amostragens permitiram maior precisão, tanto para a escolha do posicionamento da seção filtrante de cada poço de monitoramento instalado, como também para a escolha dos intervalos selecionados para composição de amostras de solos.

As amostras de solo foram encaminhadas ao Laboratório de Hidrogeoquímica III do Instituto de Geociências da USP, para análises mineralógicas, granulometria, difração de raios x – DRX, fluorescência de raios x – FRX e atributos do solo.

Com a finalidade de coletar amostras representativas para mapeamento da contaminação no solo, determinou-se a profundidade de amostragem de acordo com as concentrações de vapores do solo obtidas a cada metro, com o auxílio do equipamento PID (Photo Ionization Detector – Detector com

Fotoionização), que realiza as medições através de um sistema de foto-ionização. Todas as leituras apresentaram o valor de 0 a 520 ppm.

As amostras enviadas para análises químicas foram coletadas próximas à franja capilar, uma vez que as concentrações obtidas com o PID não indicaram anomalias ao longo dos perfis. Acondicionadas no próprio amostrador (Figura 19), identificadas e conservadas em caixa isotérmica sob temperatura de 4°C, as alíquotas foram enviadas para o laboratório “Corplab”.

Figura 19 - Amostra acondicionada em *liner*

Após a perfilagem realizada através da amostragem contínua com amostradores (*liners*) e coletas das amostras de solo, foram executadas sondagens para complementação da descrição da litologia local e instalação dos poços de monitoramento. As perfurações foram executadas com trado sólido de 6” de diâmetro a uma profundidade de até 12,90 metros, coletadas amostras de solo para análise tátil visual a cada metro e instalados poços de monitoramento de 2” de diâmetro, conforme a Norma ABNT NBR 15495-1 (2007) – Poços de

Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares, Parte 1: Projeto e Construção.

A Tabela 2 apresenta a localização das sondagens destinadas à coleta de amostras de solo, bem como a respectiva profundidade de cada coleta.

Tabela 2. Relação de sondagens, profundidade de coleta e respectivos parâmetros

Ponto de Coleta	Profundidade de Coleta	Parâmetros Analisados	Data de Coleta
SO-12	0,3m / 6,7m / 7,5m	Metais / VOC, PAH, TPH Fracionado, Etanol e Alcalinidade / Caracterização Física e COT	09/08/2011
SO-13	0,3m / 6,7m / 7,7m		10/08/2011
SO-14	0,3m / 7,6m / 8,5m		12/08/2011
SO-15	0,3m / 6,7m / 7,6m		18/08/2011
SO-18	0,3m / 4,2m / 5,0m		24/08/2011
SO-19	0,1m / 5,0m / 2,3m		24/08/2011

6.2. Instalação de poços de monitoramento e coleta de amostras de água subterrânea

Nesta etapa de detalhamento foram instalados 18 poços de monitoramento de água subterrânea de 2 polegadas de diâmetro, totalizando 31 poços de monitoramento existentes no local. Estes poços foram instalados entre os dias 25 de julho e 24 de agosto de 2011, de acordo com o método de instalação de poços de monitoramento descrito na norma Norma ABNT NBR 15495-1 (2007) – Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares, Parte 1: Projeto e Construção.

A Tabela 3 apresenta as características construtivas de todos os poços de monitoramento existentes, incluindo os poços de monitoramento instalados durante esta etapa de detalhamento e as respectivas medidas de nível d' água - N.A.

Tabela 3. Características dos poços de monitoramento e medições de N. A.

Identificação do Poço	Profundidade Total do Poço (m)	Intervalo da Seção Filtrante (m)	* Nível de Água (m)
PM-01	8,6m	5,60-8,60m	**
PM-02	8,4m	5,40-8,40m	7,30m
PM-03	8,9m	5,90-8,90m	7,79m
PM-04	8,7m	5,70-8,70m	7,63m
PM-05	8,5m	5,50 – 8,50m	7,32m
PM-06	8,5m	5,50 – 8,50m	7,13m
PM-07	8,6m	5,60 – 8,60m	7,35m
PM-08	6,5m	3,50 – 6,50m	4,69m
PM-09	6,7m	3,70 – 6,70m	**
PM-10	3,4m	0,40 – 3,40m	1,41m
PM-11	4,0m	1,00 – 4,00m	1,89m
PM-12	6,65m	3,65 – 6,65m	4,57m
PM-13	6,8m	3,80 – 6,80m	4,67m
PM-14	3,47m	0,47-3,47m	1,86m
PM-15	8,54m	5,54-8,54m	6,91m
PM-16	4,00m	1,00-3,00m	1,88m
PM-17	3,80m	0,80-3,80m	1,08m
PM-18	9,00m	6,00-9,00m	7,19m
PM-19	6,30m	3,30-6,30m	4,41m
PM-20	3,24m	0,24-3,00m	1,45m
PM-21	3,30m	0,30-3,30m	0,73m
PM-22	8,75m	5,55-8,75m	7,08m
PM-23	8,65m	5,65-8,65m	7,26m
PM-24	11,90m	10,90-11,90m	7,25m

Identificação do Poço	Profundidade Total do Poço (m)	Intervalo da Seção Filtrante (m)	* Nível de Água (m)
PM-25	9,00m	6,00-9,00m	7,58m
PM-26	12,20m	11,20-12,20m	7,30m
PM-27	12,90m	11,90-12,90m	7,07m
PM-28	8,85m	5,85-8,85m	7,10m
PM-29	8,60m	5,60-8,60m	6,97m
PM-30	6,00m	3,00-6,00m	4,87m
PM-31	6,50m	3,50-6,50m	1,39m

* - Medições de NA realizadas no período de 25 de julho e 24 de agosto de 2011

** - Poço de monitoramento obstruído

(Fonte: FATOR AMBIENTAL, 2012)

A coleta das amostras de água foi realizada utilizando-se o método de baixa vazão, descrito pela EPA (1996) e o guia descrito pela ASTM (2002). Esse método permite coletar amostras, que são representações da carga “móvel” dos contaminantes presentes (dissolvidos ou associados a colóides), causando um distúrbio mínimo na água subterrânea presente na proximidade do ponto amostrado. Justamente por minimizar a agitação da água dentro do poço e por evitar a coleta e o contato da amostra com a camada superior da água, geralmente alterada pela interação com a atmosfera, o método de baixa vazão permite uma maior preservação das características químicas naturais das amostras.

Este procedimento melhora o controle da amostragem, reduzindo dessa forma, através do rebaixamento mínimo, os efeitos de flutuação da formação aquífera. A precisão e consistência dos dados, neste caso, tornam-se mais apuradas, evitando picos artificiais nos resultados analíticos.

A Figura 20 apresenta a localização dos poços de monitoramento existentes na área de interesse conforme a Tabela 2.

Figura 20 - Localização dos poços de monitoramento existentes na área de interesse

6.3. Trabalhos laboratoriais

Solos

A determinação de parâmetros físicos e das concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos existentes no solo foi realizada pelo laboratório CorpLab - *Environmental Analytical Services*, situado em São Paulo - SP. Foram avaliados os seguintes parâmetros: Metais (Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário, Boro, Cádmio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês, Mercúrio, Molibdênio, Níquel, Prata, Selênio, Vanádio e Zinco), VOC Varredura (Compostos Orgânicos Voláteis), TPH Fracionado (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), PAH (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), Alcalinidade e Etanol.

A Figura 21 apresenta quadro contendo cada metodologia analítica empregada para a determinação de cada parâmetro nas amostras de solo.

Parâmetro	Matriz	Laboratório	Método
VOC (Compostos Orgânicos Voláteis)	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Método de preparo: SW 846 US EPA 5021 A Rev 07 – 2003 Método de análise: SW 846 US EPA 8260 C Rev 03
PAH's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Método de preparo : SW 846 US EPA 3550 C Rev 03 – 2007 Método de análise: SW 846 US EPA 8270 D Rev04 – 2007
PCBs (Bifenilas Policloradas)	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Método de preparo (solo): SW 846 US EPA 3550 C Rev 03 - 2007 Método de análise: SW 846 US EPA 8082 A Rev 01 – 2007
ETANOL	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Método de análise: USEPA 8260B – Volatile Organic Compound by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno)	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Método de Preparo: SW846 US EPA 5021A, 2003 Método de Análise: SW846 US EPA 8260C, 2006 Método de Análise: SW846 US EPA 8021C, 1996
Metais	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Preparação: SW846 US EPA3050B, 1996 Análise: SW846 US EPA 6010C, 2000 Determinação de Mercúrio por espectrometria de absorção atômica (CV AAS): SW846 USEPA 7471A, 1996
TPH fracionado (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo)	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	Método de Preparo: SW846 US EPA 3550B, 1996 Método de Análise: SW846 US EPA 8015D, 2003
Alcalinidade	Solo	<i>Corplab – Environmental Analytical Services</i>	USEPA 310.1 – Alkalinity (Titrimetric pH 4.5) / SM 2320 B. – Titration Method / SM 4500-CO ₂ D. Carbon Dioxide and Forms of Alkalinity by Calculation

Figura 21. Quadro das metodologias analíticas e parâmetros analisados no solo

Para a realização de análises granulométricas, Capacidade de Troca Catiônica, pH, Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X, foram executados trabalhos laboratoriais prévios que consistiram na preparação de amostras deformadas (simples e compostas).

Essas amostras foram coletadas com *liners* em 5 sondagens realizadas na área da pluma de contaminação existente e em 1 sondagem realizada fora da área da pluma para caracterização de um branco amostral (Figura 22).

Figura 22 - Localização dos pontos selecionados para análises de solo

No laboratório os *liners* obtidos de cada sondagem foram perfilados, compondo os perfis litológicos (Figura 23).

Figura 23 - *Liners perfílados no laboratório*

A partir da avaliação de cada perfil foram escolhidos os intervalos para retirada de amostras simples e compostas, totalizando 35 amostras (de AS-01 a AS-35), em 5 pontos diferentes de sondagem correspondentes à região mais contaminada da área Tabela 4.

Tabela 4. Relação entre as sondagens e amostras contínuas

Identificação Sondagem	Identificação Amostra	Intervalo da Amostra (m)	Tipo de amostra
SO-14 / PM-27	AS-01	0,01-0,35	Simple
SO-14 / PM-27	AS-02	0,35-0,8	Simple
SO-14 / PM-27	AS-03	0,8-1,31	Simple
SO-14 / PM-27	AS-04	1.31-2.58	Composta
SO-14 / PM-27	AS-05	2.58-3.06	Composta
SO-14 / PM-27	AS-06	3.06-5.01	Composta
SO-14 / PM-27	AS-07	6.55-7.03	Simple
SO-14 / PM-27	AS-08	7.03-7.48	Simple
SO-14 / PM-27	AS-09	7.61-8.34	Composta
SO-14 / PM-27	AS-10	8.34-9.49	Composta
SO-14 / PM-27	AS-11	9.49-10.26	Composta
SO-15 / PM-28	AS-12	0.01-0.4	Simple
SO-15 / PM-28	AS-13	0.4-6.1	Composta
SO-15 / PM-28	AS-14	6.1-6.58	Simple
SO-15 / PM-28	AS-15	6.58-7.07	Simple
SO-15 / PM-28	AS-16	7.21-9.00	Composta
SO-19 / PM-31	AS-17	0.15-1.18	Simple
SO-19 / PM-31	AS-18	1.18-1.84	Simple
SO-19 / PM-31	AS-19	1.84-3.07	Composta
SO-19 / PM-31	AS-20	3.07-3.63	Simple
SO-19 / PM-31	AS-21	3.63-4.64	Composta
SO-19 / PM-31	AS-22	4.64-6.60	Composta
SO-18 / PM-30	AS-23	0.15-1.17	Simple
SO-18 / PM-30	AS-24	1.17-6.2	Composta
SO-13 / PM-26	AS-25	0.15-3.75	Composta
SO-13 / PM-26	AS-26	3.75-4.18	Simple
SO-13 / PM-26	AS-27	4.18-6.61	Composta
SO-13 / PM-26	AS-28	6.61-6.91	Simple
SO-13 / PM-26	AS-29	6.91-7.22	Simple
SO-13 / PM-26	AS-30	7.22-12.22	Composta
SO-12 / PM-25	AS-31	0.01-0.25	Simple
SO-12 / PM-25	AS-32	0.25-6.15	Composta
SO-12 / PM-25	AS-33	6.15-6.40	Simple
SO-12 / PM-25	AS-34	6.40-6.61	Simple
SO-12 / PM-25	AS-35	6.61-9.00	Composta

A amostra AS-30 foi selecionada dentre as demais e foi misturada em balde de plástico, transferida para uma folha de plástico e quarteada. Este procedimento foi repetido até se obter a quantidade desejada da amostra. As

Figuras 24, 25 e 26 apresentam a aplicação da metodologia de quarteamento das amostras.

Figura 24 - Amostra Composta

Figura 25 - Amostra Quarteada

Figura 26 - Volume final da amostra

A amostra de solo foi seca ao ar livre por 48 horas em local isento de corrente de ar e de contaminação e espalhada em camadas finas dentro de caixa de madeira com dimensão de 60 x 30 x 6 cm. A Figura 27 apresenta como a amostra foi disposta para secagem.

Figura 27. Amostra disposta para secagem

Em seguida a amostra foi destorroada com o uso de marreta de borracha (Figura 28) e peneirada para separação das frações (Figura 29) menores que 2 mm.

Figura 28 - Amostra destorroada com marreta

Figura 29 - Amostra peneirada
– fração < 2 mm

Em seguida a fração menor que 2 mm foi homogeneizada, recolhida em sacos plásticos devidamente etiquetados e subdivida em subamostras.

A análise granulométrica foi realizada pelo Laboratório de Sedimentologia - LABSED do Instituto de Geociências da USP através do método de pipetagem e peneiramento.

A Capacidade de Troca Catiônica foi determinada e calculada pelo Laboratório de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico de Campinas - IAC, através do método de Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. Foram avaliados os seguintes parâmetros: pH- Acidez ativa CaCl_2 ; pH KCl, Al^{3+} , H+Al Acidez potencial (Tampão SMP), K - Potássio (Resina), Ca - Cálcio (Resina) e Mg - Magnésio (Resina); MO - Matéria orgânica (Fotométrico); CTC - Capacidade de troca de cátions (Cálculo); SB - Soma de bases (Cálculo); V - Saturação por bases (Cálculo).

A análise mineralógica da amostra de solo foi executada no Laboratório de DRX do Instituto de Geociências da USP, através de Difratometria de Raios X com radiação Cu K α (X/D5000 Siemens).

A determinação da concentração total de íons metálicos das amostras de solo, com a contribuição de metais da rede cristalina dos minerais, foi efetuada no Laboratório de FRX do Instituto de Geociências da USP através do método de Fluorescência de Raios X (PW2400 – Phillips).

Também foram realizadas extrações para os íons intersticiais (extrações aquosas) e adsorvidos (extrações nítricas). As amostras de solos foram mantidas a 40°C e, posteriormente, em dessecador por 12 horas. Em béquer de 150 mL pesou-se até a quarta casa decimal 1 grama de solo e adicionaram-se 50 mL de água para extração intersticial. Igual procedimento foi utilizado para a extração total com HNO_3 (1:1). As misturas foram agitadas a cada 30 minutos e filtradas após 2 h. Os íons da solução foram analisados por espectrometria ICP-OES pelo laboratório "GEOSOL".

Águas Subterrâneas

A determinação das concentrações dos contaminantes orgânicos e inorgânicos existentes na água subterrânea foi realizada pelo laboratório Corplab – *Environmental Analytical Services*, situado em São Paulo – SP. A Figura 30 apresenta cada metodologia analítica empregada para a determinação dos parâmetros analisados nas amostras de água subterrânea.

Parâmetro	Matriz	Laboratório	Método
VOC (Compostos Orgânicos Voláteis)	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Método de preparo: Método de preparo (água): SW 846 US EPA 5021 A Rev 07 – 2003 Método de análise: SW 846 US EPA 8260 C Rev 03 – 2006
PAH's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Preparação: SW 846 US EPA 3510C, 1996 Análise: SW 846 US EPA 8270D, 2007
PCBs (Bifenilas Policloradas)	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Método de preparo (água): SW 846 US EPA 3510 C Rev 03 – 1996 Método de análise: SW 846 US EPA 8082 A Rev 01 – 2007
ETANOL	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Método de análise: USEPA 8260B – Volatile Organic Compound by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno)	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Preparação: SW846 US EPA 5021A, 2003 Análise: SW846 US EPA 8260C, 2006
Metais	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Preparação: SW846 US EPA 3005A, 1992/ 3015, 1994 Análise: SW846 US EPA 6010C, 2000 Determinação de Mercúrio por espectrometria de absorção atômica (CV AAS): SW846 US EPA 7470A, 1996
TPH fracionado (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – Faixa C9 a C40)	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	Preparação: SW846 US EPA 3510C, 1996 Análise: SW846 US EPA 8015D, 2003
Alcalinidade	Água Subterrânea	Corplab – <i>Environmental Analytical Services</i>	USEPA 310.1 – Alkalinity (Titrimetric pH 4.5) / SM 2320 B. – Titration Method / SM 4500-CO ₂ D. Carbon Dioxide and Forms of Alkalinity by Calculation

Figura 30 - Quadro das metodologias analíticas e parâmetros analisados na água subterrânea

6.4. Trabalhos experimentais

Os trabalhos experimentais foram realizados a partir de amostras de um ponto selecionado com base na representatividade da contaminação existente na zona saturada do aquífero livre em estudo. A Figura 31 apresenta o ponto

selecionado (SO-13 / PM26) com base nos resultados analíticos das amostras de solo, água subterrânea e no posicionamento das plumas de contaminantes existentes.

Figura 31 - Localização do ponto selecionado para os trabalhos experimentais

As amostras selecionadas são provenientes da sondagem SO-13, mesmo ponto onde foi instalado o poço de monitoramento PM-26, estando espacialmente posicionadas em uma região próxima ao centro de massa das plumas de contaminação existentes no aquífero livre e raso em estudo. A Figura 32 apresenta o perfil construtivo e litológico do poço de monitoramento e a localização exata das amostras submetidas à ação do ozônio em laboratório.

Figura 32 - Localização exata das amostras submetidas à ação do ozônio em laboratório

O experimento em laboratório foi conduzido em colunas construídas diretamente a partir de dois amostradores de PVC transparente utilizados para coleta de amostra indeformada em campo. Os amostradores, com 1^{1/2} polegadas de diâmetro, foram coletados durante a execução da sondagem SO-13, compreendendo o horizonte homogêneo e saturado de 8,65 a 9,77 metros e 9,77 a 10,83 metros de profundidade, correspondendo a duas colunas de comprimento $L_1 = 1,12$ m e $L_2 = 1,06$ m, respectivamente. Os amostradores foram acondicionados com as extremidades vedadas em local arejado sem exposição à luz solar para evitar perdas de umidade e volatilização, preservando, desta forma, a qualidade das amostras até o momento dos experimentos. O solo homogêneo referente aos perfis selecionados foi previamente caracterizado conforme os resultados obtidos para a amostra AS-30.

6.5. Experimento 1

Preparo da Coluna de Solo e Instalação do Poço de Injeção

Foi realizado um experimento, no qual cada coluna será submetida à injeção de ozônio gasoso. Para representação do poço de injeção em escala laboratorial será utilizado, um tubo de aço inoxidável com diâmetro de 3/8 de polegada. A seção filtrante no tubo de aço inoxidável será obtida através de ranhuras transversais paralelas de 1 mm de espessura afastadas de 6 milímetros. O experimento visou a determinação do efeito na composições mineralógica e

química, variação de pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e mobilidade dos metais na matriz sólida saturada. O experimento foi dividido em duas etapas:

1. Preparo da coluna de solo e instalação do poço de injeção;
2. Injeção de ozônio com capacidade nominal de 50 g/h e monitoramento do sistema;

O sistema para injeção de ozônio utilizado no experimento foi composto por um cilindro de oxigênio pressurizado com capacidade de 190 Kgf/cm² conectado diretamente a um gerador de ozônio com capacidade nominal constante de 5 g/h. A Figura 33 apresenta o cilindro de oxigênio utilizado para alimentar o gerador de ozônio.

Figura 33 - Cilindro de Oxigênio Pressurizado (capacidade 190 Kgf/ cm²)

Na saída do gerador de ozônio foi posicionado, com o auxílio de um nivelador, um fluxômetro com escala de 0 a 50 cc/min, para o controle da vazão mássica de injeção. De acordo com a especificação do equipamento, a taxa de ozônio produzida pelo gerador varia de maneira diretamente proporcional à corrente elétrica, portanto se para a geração de 5 g/h de ozônio é necessária uma corrente de 1 Ampére, para uma taxa de 3 g/h será necessária uma corrente de 0,6 Ampére. Ressalta-se que a correlação acima somente é válida para a utilização de oxigênio puro a ser introduzido na alimentação do gerador. As Figuras 34 e 35 apresentam o gerador de ozônio e o fluxômetro utilizados, enquanto a Figura 36 apresenta a disposição dos equipamentos para aplicação de ozônio gasoso

Figura 34 - Gerador de ozônio (capacidade 5g/h)

Figura 35 - Fluxômetro escala 50 cc/min

Figura 36 - Esquema do sistema para aplicação de ozônio gasoso através de colunas de solo

Visando determinar como a oxidação química com ozônio pode afetar a mobilidade dos íons metálicos no subsolo através de mudanças no pH, Capacidade de Troca Catiônica, modificação oxidativa ou destruição do metal-sorvido dentro de uma zona de tratamento-alvo.

Antes de definir a posição e tamanho da seção filtrante do poço de injeção a ser selecionado para o experimento, foi realizado um ensaio preliminar para se observar o alcance da injeção de ozônio ao longo de uma seção filtrante de 30 cm de comprimento em função da variação das vazões de injeção e pressão constante.

O referido ensaio foi executado a partir de uma coluna de acrílico preenchida com água representando o meio de injeção, no qual um tubo confeccionado em inox foi inserido possibilitando a observação do alcance da injeção de ozônio ao longo da seção filtrante. Foram utilizados 2 tipos de seção filtrante, uma seção de 30 cm e a outra com 3,5 cm de comprimento. A Figura 37 abaixo apresenta o comportamento observado durante o ensaio preliminar.

Figura 37 - Alcance de injeção ao longo de seção filtrante de 30 cm de comprimento operando com vazão máxima

Apesar do sistema de injeção estar operando com vazão máxima, foi possível observar que o alcance máximo atingido ao longo das seções filtrantes foi de 3,5 cm de comprimento. Portanto, o resultado observado contribuiu para a tomada de decisão em relação à estratégia de injeção e configuração da seção filtrante na extremidade inferior, ou seja, do lado oposto a entrada de ozônio no poço. A Figura 38 demonstra a seção filtrante selecionada configurada com 3,5 cm de comprimento.

Figura 38 - Alcance de injeção ao longo de seção filtrante de 3,5 cm de comprimento operando com vazão máxima

A introdução do poço de injeção foi realizada com o auxílio de uma vareta de aço utilizada como guia e um cilindro de vidro de diâmetro maior que o poço de injeção. Esse cilindro serviu como revestimento para garantir que a seção filtrante do poço de injeção em aço inox não fosse bloqueada pelas paredes do furo realizado com a vareta de aço utilizada como guia durante o processo de introdução do poço de injeção na coluna.

Cada uma das duas colunas de comprimento $L_1 = 1,12$ m e $L_2 = 1,06$ m, respectivamente construídas a partir dos amostradores, foram subdivididas em 5 colunas menores de 43 cm de comprimento cada uma. A amostra de solo referente a coluna 0 foi composta a partir de frações de amostras provenientes de outras colunas. A Figura 39 apresenta a disposição da coluna para aplicação de ozônio gasoso.

Figura 39 - Disposição esquemática de cada coluna para aplicação de ozônio gasoso

Para garantir que a oxidação química ao longo de toda coluna fosse realizada de maneira homogênea durante a execução do experimento a seção filtrante foi reposicionada 4 vezes em cada coluna durante o período de injeção do ozônio (Figura 40).

Figura 40 - Reposicionamento da seção filtrante

Monitoramento do Sistema

A amostra referente a denominada Coluna 0 não sofreu ozonização. Cada uma das outras colunas foram ozonizadas por períodos de tempo diferentes conforme a Tabela 5.

Tabela 5. Períodos de ozonização de cada coluna

Coluna	Comprimento (cm)	Tempo de Ozonização (min)	Identificação de amostras
0	43	0	Coluna 0
1	43	10	Coluna 1
2	43	20	Coluna 2
3	43	30	Coluna 3
4	43	40	Coluna 4

Conforme a Figura 41, cada posição da seção filtrante recebeu a denominação de P1, P2, P3 e P4, respectivamente. A Tabela 6 apresenta o tempo de ozonização em cada coluna para a respectiva posição da seção filtrante.

**Tabela 6. Períodos de ozonização de cada coluna
X reposicionamento da seção filtrante**

Coluna	Tempo Total de Ozonização (min)	Tempo de Ozonização (min) - Posição P1	Tempo de Ozonização (min) - Posição P2	Tempo de Ozonização (min) - Posição P3	Tempo de Ozonização (min) - Posição P4
1	10	2,5	2,5	2,5	2,5
2	20	5	5	5	5
3	30	7,5	7,5	7,5	7,5
4	40	10	10	10	10

A Figura 41 apresenta o sistema de injeção em funcionamento para uma das colunas em posição P4.

Figura 41 - Sistema de injeção em funcionamento

O solo restante de cada coluna foi tratado conforme o procedimento descrito no Capítulo 6.3, gerando 5 amostras de solo. Cada uma das 5 amostras coletadas foram encaminhadas para análises de parâmetros que impactam as taxas de reação do ozônio: Capacidade de Troca Catiônica (CTC) (200 g), pH (CaCl_2 e KCl) (20 – 30 g) para cálculo de ΔpH , Difração de Raios X (50 g) e Fluorescência de Raios X (50 g).

O período total de ozonização para este experimento foi de 100 minutos. Ressalta-se que ao final da ozonização de cada coluna, o tubo de aço

inox utilizado como poço de injeção foi lavado com água corrente e sabão neutro e secado em estufa para evitar contaminações cruzadas entre as colunas.

Durante a ozonização de cada coluna foram monitorados os parâmetros operacionais do sistema de injeção (Tabela 7).

Tabela 7. Dados monitorados no sistema de injeção

Coluna	Pressão Inicial na saída do Cilindro de O ₂ (kgf/cm ²)	Pressão Final na saída do Cilindro de O ₂ (kgf/cm ²)	Pressão no Gerador de Ozônio (bar)	Corrente no Gerador de Ozônio (Ampère)	Vazão de Injeção no fluxômetro Cc/min
1	6,5	5,5	0,9	0,6	30
2	6,5	5,0	0,9	0,6	30
3	5,0	5,0	0,8	0,6	30
4	5,0	5,0	0,8	0,6	30

Conforme a tabela acima nota-se que todos os parâmetros monitorados permaneceram praticamente constantes durante a ozonização das colunas, portanto a única variável foi o tempo de ozonização de cada uma delas.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Hidrogeologia local

As sondagens realizadas na área estudada indicam a ocorrência de um aquífero granular livre, onde a profundidade do N.F. varia de 0,73 m (PM-21) a 7,79 m (PM-03). Este tipo de aquífero sofre recarga através da água que percola através da zona não saturada e lateralmente através do fluxo natural da água

subterrânea, podendo também ser recarregado através do fluxo vertical proveniente de uma camada estratigráfica inferior (FETTER, 2001).

Mapa Potenciométrico

A interpretação da hidrogeologia local foi realizada com base na confecção de um mapa potenciométrico que indicou as direções do fluxo natural das águas subterrâneas. A potenciometria local foi determinada à partir dos dados de localização, cota topográfica e medição do N.F. dos poços de monitoramento existentes no local. Estes dados foram utilizados para calcular e avaliar a distribuição de cargas hidráulicas em toda rede de poços de monitoramento. A determinação da carga hidráulica de cada poço é dada conforme a Eq (25).

$$CH = CP - NF \quad \text{Eq (25)}$$

CH = Carga Hidráulica

CP = Cota topográfica do poço

NF = Profundidade do nível freático

A Tabela 8 apresenta os resultados de carga hidráulica para cada poço de monitoramento. Os resultados de N.F. foram obtidos a partir de uma nova campanha de medição realizada em 2 de setembro de 2011.

Tabela 8. Resultados de Carga Hidráulica

POÇO	COTA DO TUBO (m)	NF (m)	CARGA HIDRÁULICA (m)
PA-1	782,809	1,75	781,059
PA-2	782,312	1,75	780,562
PM-01	789,380	*	*
PM-02	789,220	7,30	781,920
PM-03	789,343	7,79	781,553
PM-04	789,368	7,63	781,738
PM-05	789,392	7,32	782,072
PM-06	789,343	7,13	782,213
PM-07	789,694	7,35	782,344
PM-08	787,092	4,59	782,502
PM-09	787,140	*	*
PM-10	782,831	1,14	781,691
PM-11	782,890	1,89	781,000
PM-12	786,946	4,57	782,376
PM-13	786,751	4,53	782,221
PM-14	782,694	1,86	780,834
PM-15	789,741	6,91	782,831
PM-16	782,731	1,88	780,851
PM-17	782,708	1,08	781,628
PM-18	789,743	7,19	782,553
PM-19	786,733	4,41	782,323
PM-20	782,782	1,41	781,372
PM-21	782,724	0,73	781,994
PM-22	789,370	7,08	782,290
PM-23	789,426	7,19	782,236
PM-24	789,326	7,65	781,676
PM-25	789,398	7,58	781,818
PM-26	789,410	7,23	782,180
PM-27	789,580	7,07	782,510
PM-28	789,705	7,15	782,555
PM-29	789,780	6,97	782,810
PM-30	787,004	4,78	782,224
PM-31	782,699	1,39	781,309

* Poço de monitoramento obstruído

(Fonte: FATOR AMBIENTAL, 2012)

Com a distribuição das cargas hidráulicas em planta foi traçado o mapa potenciométrico da área. Na Figura 42 tem-se o respectivo mapa potenciométrico da área.

Figura 42 - Mapa potenciométrico
(Fonte: Adaptado de FATOR AMBIENTAL, 2012)

De acordo com o mapa potenciométrico, o fluxo da água subterrânea do aquífero livre granular da área apresenta sentido preferencial de sul para norte, concordante com a direção do rio Tietê, situado a aproximadamente 4,0 km a norte. Apesar de potenciais interferências no sentido do fluxo devido, tanto à possível presença de paleocanais, quanto à proximidade da área com o Rio Tamanduateí, localizado a 2,0 km a oeste da área de interesse, o mapa potenciométrico se apresenta uniforme com relação à distribuição das linhas de fluxo.

7.2. Análise granulométrica

De acordo com as sondagens realizadas e poços perfurados, a área de interesse possui cobertura de brita ou concreto nos locais perfurados. A seguir tem-se material argilo-siltoso, areia fina a média, cor marrom avermelhada, com intercalações de pacotes mais argilosos, mais plástico, de cor cinza rosa a azulada.

A Tabela 9 apresenta os resultados referentes à composição granulométrica da amostra de solo AS-30. De acordo com os resultados é possível observar que a composição do solo da área em estudo é predominantemente argilo siltoso com pouca areia.

Tabela 9. Resultados referentes à composição granulométrica da amostra de solo AS-30

Amostra	Intervalo da amostra (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
AS-30	7,22-12,22	59,91	31,22	8,87

Os resultados referentes à composição granulométrica da amostra de solo AS-30 foram projetados em diagrama triangular e classificados segundo SHEPPARD (1954) (Figura 43).

Figura 43 - Projeção em diagrama triangular de Sheppard dos dados granulométricos da amostra de solo AS-30

De acordo com os resultados da análise granulométrica observa-se que o solo em questão é predominantemente argiloso. Argilas são partículas minerais do solo com diâmetros inferiores a 0,002 mm e, mesmo tendo dimensões acima das partículas coloidais (1-103 nm), possuem características de colóides e, como tal devem ser consideradas. As dimensões reduzidas das argilas conferem a elas superfícies específicas bastante elevadas, com aumento da capacidade de adsorção iônica (HYPOLITO et al., 2011).

7.3. Análises Mineralógicas

A Figura 44 contém o resultado da análise executada para a amostra AS-30. O resultado aponta a ocorrência predominante de Caulinita, além da

ocorrência de Gibbsita e Hidrocalumita. Embora detectada, a ocorrência de Muscovita seu teor é negligenciável. A formação destes minerais é favorecida em condições de intensa precipitação e índices pluviométricos intensos.

Figura 44 - Gráfico com resultado da Análise de Difração de Raio X para a amostra de solo AS-30

7.4. Análises químicas

Tanto os elementos maiores quanto os elementos traço de interesse para este estudo foram selecionados com base na toxicidade potencial a saúde humana e ocorrência em água subterrânea conforme os resultados das amostras coletadas em campo e também pela detecção dos mesmos pelos resultados referentes à composição mineralógica das amostras analisadas.

Elementos maiores

A Tabela 10 contém os resultados referentes à composição química para os elementos maiores das amostras de solo AS-30, obtidas através das análises executadas no Laboratório de Fluorescência de Raios - X do IGc/USP. Os resultados indicam a predominância de óxidos/hidróxidos de ferro (III) e alumínio conferindo ao solo baixo poder de adsorção catiônica.

Tabela 10. Resultados referentes à composição química da amostra de solo AS-30 (elementos maiores - %)

Analito	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	MgO	MnO	CaO
Amostra							
AS-30	42,73	32,25	9,96	0,19	0,01	0,02	0,33

De acordo com os resultados acima é possível observar a predominância de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ dentre os elementos maiores, indicando uma composição química característica de solos bem intemperizados proveniente de região com índices elevados de pluviosidade e boa drenagem. O MnO, embora em concentrações relativamente menores que o SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, possui ocorrência natural em solos variando entre 0,01 e 0,4% (ALLOWAY, 1995; MCBRIDE, 1994; THORNTON, 1995).

Com exceção do SiO₂ que não apresenta nenhuma toxicidade e da baixíssima ocorrência de CaO e MgO, o Al₂O₃, Fe₂O₃ e MnO são os elementos maiores mais relevantes para este estudo. Ressalta-se que concentrações de

Alumínio, Ferro e Manganês também foram detectadas em água subterrânea conforme os resultados das amostras coletadas durante os trabalhos de campo.

Elementos traços

A Tabela 11 contém os resultados referentes à composição química para os elementos traços de interesse da amostra de solo AS-30. Além do Cr, Ni e Pb, os quais foram selecionados como compostos de interesse para este estudo devido sua potencial toxicidade, o Zn também foi selecionado por ter sido detectado na água subterrânea conforme os resultados das amostras coletadas no local.

Tabela 11. Resultados referentes à composição química da amostra de solo AS-30 (elementos traços – mgkg^{-1})

Analito	Cr	Ni	Pb	Zn
Amostra				
AS-30	109	19	6	46

pH e Capacidade de Troca Catiônica

A Tabela 12 apresenta os resultados referentes às análises para determinação de pH e CTC da amostra de solo AS-30, executada no Laboratório de Fertilidade dos Solos do Instituto Agronômico de Campinas–IAC.

Tabela 12. Atributos do solo para a amostra AS-30

Amostra	Parâmetros Analisados									
	M.O. (g/dm ³)	pH	pHSMP	H+Al (mmolc/ dm ³)	K (mmolc/ dm ³)	Ca (mmolc/ dm ³)	Mg (mmolc/ dm ³)	S.B. (mmolc/ dm ³)	C.T.C (mmolc/ dm ³)	V (%)
AS-30	6,0	6,3	7,0	15	1,0	7,0	2,0	10,0	25,0	40,0

M.O.: Matéria Orgânica; S.B.: Soma de Bases; C.T.C.: Capacidade de Troca Catiônica;
V: Saturação por Bases da CTC a pH 7

Qualidade do Solo

A qualidade do solo foi avaliada com base nas amostras para os seguintes parâmetros analisados: VOC (Compostos Orgânicos Voláteis), TPH fracionado (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), Metais, PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), etanol e alcalinidade.

Para este estudo, foram considerados os resultados das amostras coletadas na região próxima à franja capilar e zona saturada para as sondagens SO-12; SO-13; SO-14; SO-15; SO-18 e SO-19.

Os resultados foram comparados aos valores de intervenção preconizados no Relatório de Valores Orientadores da CETESB para água subterrânea e, na ausência deste, com os Valores Orientadores da USEPA (2011) e Lista Holandesa (2009).

Compostos Orgânicos Voláteis - VOC

Não foram identificadas amostras com concentrações superiores as estabelecidas pelo Limite de Intervenção dos Valores Orientadores de Comparação adotados CETESB (2005) e USEPA (2011), para solo considerando o cenário industrial. Foram detectados traços dos compostos Acetona, Etilbenzeno, Tolueno e Xilenos Totais. Todos os resultados observados mantiveram-se abaixo dos Valores Orientadores adotados.

Resultados Analíticos para Hidrocarbonetos Totais de Petróleo - *TPH*

Não foram identificadas amostras com concentrações superiores as estabelecidas pela Decisão de Diretoria da CETESB nº 010/2006/C. Foram detectadas concentrações de TPH fracionados e *TPH* total. Os resultados de TPH Total foram detectados abaixo dos valores estabelecidos pela CETESB de 1.000 mgkg^{-1} .

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – PAH

Não foram identificadas amostras com concentrações superiores as estabelecidas pelo Limite de Intervenção dos Valores Orientadores de Comparação adotados CETESB (2005) e USEPA (2011), para solo considerando

o cenário industrial. Nas sondagens SO-12, SO-13, SO-14, SO-15 SO-18 e SO-19 foram detectados apenas traços do composto Naftaleno.

Etanol e Alcalinidade

Não foram detectadas concentrações de **Etanol** em nenhuma das amostras coletadas. Os resultados de **Alcalinidade** apontaram concentrações conforme a Tabela 13.

Tabela 13. Resultados de alcalinidade no solo ($\text{mgCaCO}_3\text{Kg}^{-1}$)

Amostras	SO-12	SO-13	SO-14	SO-15	SO-18	SO-19
Alcalinidade	313,1	<86,8	<83,3	<83,0	151,9	351,1

Parâmetros Físicos e Carbono Orgânico Total – COT no solo

A Tabela 14 apresenta os resultados referentes ao parâmetros físicos e Carbono orgânico Total – COT no solo.

Tabela 14. Resultados Analíticos Parâmetros Físicos e COT - Solo

Caracterização Física	Sondagem		SO-12	SO-13	SO-14	SO-15	SO-18	SO-19
	Data de Coleta		09/08/11	11/08/11	15/08/11	19/08/11	24/08/11	24/08/11
	Profundidade da Coleta (m)		7,50	7,70	8,50	7,60	5,00	2,30
	Unidade	L.Q.						
Carbono Orgânico Total – COT	%	0,5	1,6	3,2	1,9	1,9	2,2	1,4
Porosidade Efetiva	%	-	-	-	1,0	7,0	6,0	5,0
Porosidade Total	%	-	54,0	72,0	51,0	48,0	46,0	54,0
Densidade do Solo	g/cm ³	-	1,16	1,32	1,18	1,29	1,31	1,26
Densidade de Partículas	g/cm ³	-	-	-	2,56	2,47	2,44	2,41
Matéria Orgânica	%	-	-	-	0,07	-	-	-

Qualidade da Água Subterrânea

A qualidade da água subterrânea foi avaliada à partir dos resultados analíticos das amostras coletadas nos poços de monitoramento. Foram analisados os seguintes parâmetros: **VOC** (Compostos Orgânicos Voláteis), **TPH fracionado** (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), **PAH** (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), **Metais Dissolvidos**, **Etanol**, **Acalinidade** e **Carbono Orgânico Total**. Os resultados foram comparados aos valores de intervenção preconizados no Relatório de Valores Orientadores da CETESB para água subterrânea e, na ausência deste, com os Valores Orientadores da USEPA (2011) e VROM - Lista Holandesa (2009). No momento da coleta foram realizadas medições de pH, Eh (mV); Condutividade elétrica – CE (mS/cm); Oxigênio dissolvido – OD (mg/L), Temperatura (°C), Vazão e Turbidez (NTU) (Tabela 15).

Tabela 15. Resultados de parâmetros monitorados durante a coleta de amostras de água subterrânea

POÇO	pH	Eh (mV)	CE (mS/cm)	OD (mg/L)	TEMPERATURA (°C)	TURBIDEZ (NTU)
PA-1	5,11	112,0	0,192	1,68	21	39
PA-2	6,10	57,0	0,345	1,23	20	85
PM-01	*	*	*	*	*	*
PM-02	5,88	-93,0	0,221	0,28	24,0	35
PM-03	5,01	188,0	0,185	1,05	22,0	189
PM-04	6,39	134,0	0,684	0,44	23,0	54
PM-05	5,35	226,7	0,154	1,98	22,0	73
PM-06	5,56	191,9	0,148	1,69	23,0	73
PM-07	5,97	-112,0	0,371	0,52	24,3	90
PM-08	5,79	-52,0	0,288	0,46	22,0	307
PM-09	*	*	*	*	*	*
PM-10	6,27	-110,0	0,616	0,71	20,0	307
PM-11	6,04	-86,0	0,594	0,55	20,0	153
PM-12	5,80	-46,0	0,235	0,51	22,0	196
PM-13	5,58	14,0	0,226	1,13	20,0	132
PM-14	5,89	-2,0	0,273	0,89	22,0	83
PM-15	5,98	-110,0	0,626	0,31	25,0	189
PM-16	5,79	-56,0	0,348	0,48	20,0	27
PM-17	6,08	-100,0	0,647	0,28	21,0	52
PM-18	5,90	-127,0	0,666	0,18	24,2	120
PM-19	5,72	-7,0	0,245	0,60	22,0	83
PM-20	6,02	-101,0	0,639	2,02	20,0	47
PM-21	5,42	57,0	0,073	0,87	21,0	73
PM-22	5,63	-47,0	0,147	0,48	23,0	87
PM-23	5,44	-4,0	0,132	0,43	23,0	92
PM-24	6,80	-85,0	0,430	0,99	22,0	65
PM-25	5,21	68,0	0,222	0,70	23,0	88
PM-26	5,86	-84,0	0,283	0,63	22,0	37
PM-27	5,80	-14,0	0,349	1,47	25,0	87
PM-28	5,00	78,0	0,177	0,42	23,8	71
PM-29	5,90	-95,0	0,440	0,57	24,0	53
PM-30	6,38	-72,0	0,374	0,78	21,0	139
PM-31	6,47	-14,0	0,657	1,51	22,0	37

* Poço de monitoramento obstruído

Resultados Analíticos para VOC

Foram detectadas concentrações acima dos valores de intervenção adotados para 1,3,5-triclorobenzeno, benzeno, etilbenzeno, metil t-butil éter, tolueno e xilenos totais (Tabela 16).

Tabela 16. Resultados analíticos para VOC em água subterrânea

Parâmetros μgL^{-1}	Amostras													Valor de Intervenção
	PM 04	PM 07	PM 10	PM 11	PM 15	PM 18	PM 22	PM 23	PM 24	PM 26	PM 27	PM 29	PM 31	
1,3,5 - Triclorobenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29,0	-	-	20 ⁽¹⁾
Benzeno	-	-	-	12,0	342,0	-	21,0	63,0	21,0	23,0	715,0	40,0	625,0	5 ⁽¹⁾
Etilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	302,0	780,0	811,0	300 ⁽¹⁾
Metil t-butil éter	16,0	22,0	12,0	14,0	24,0	23,0	19,0	15,0	18,0	25,0	102,0	-	-	12 ⁽²⁾
Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.334	700 ⁽¹⁾
Xilenos totais	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.163	5.250	500 ⁽¹⁾

- : não detectado ou abaixo do valor de intervenção; (1): Valor Orientador Cetesb (2005); (2): Valor Orientador EPA, Região 9 (2010)

Foram detectadas também concentrações abaixo do limite de intervenção para os seguintes compostos:

- **Clorofórmio:** PM-03 ($8,1 \mu\text{gL}^{-1}$) e PM-05 ($9,1 \mu\text{gL}^{-1}$)
- **Etilbenzeno:** PM-04 ($159,0 \mu\text{gL}^{-1}$) e PM-26 ($17 \mu\text{gL}^{-1}$)
- **Metil-t-butil-éter:** PA-1 ($5,1 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-02 ($6,7 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-06 ($7,6 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-20 ($5,9 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-25 ($6,2 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-28 ($7,6 \mu\text{gL}^{-1}$) e PM-31 ($10,0 \mu\text{gL}^{-1}$)
- **Tolueno:** PM-05 ($5,2 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-07 ($13,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-15 ($29,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-27 ($25,0 \mu\text{gL}^{-1}$) e PM-29 ($6,4 \mu\text{gL}^{-1}$)
- **Xilenos totais:** PM-04 ($108,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-07 ($15,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-10 ($26,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-11 ($23,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-15 ($276,0 \mu\text{gL}^{-1}$), PM-23 ($40,0 \mu\text{gL}^{-1}$) e PM-24 ($36,0 \mu\text{gL}^{-1}$)

Resultados Analíticos para TPH fracionado e TPH total

Para *TPH* (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), os resultados obtidos foram comparados ao Valor Orientador da CETESB (2006). A Tabela 17 (a e b) contém os resultados apenas os resultados dos poços de monitoramento onde foram verificadas concentrações acima do Limite de Intervenção. Das faixas detectadas, há predomínio das cadeias curtas de carbono, indicando contaminação por derivados de petróleo como gasolina e diesel.

Tabela 17. Resultados analíticos para TPH em água subterrânea (a) e (b)

Parâmetros µg/L ⁻¹	(a) Amostras													Valor de intervenção
	PM 02	PM 04	PM 06	PM 07	PM 08	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 15	PM 17	PM 18	PM 19	
C6-C8 Alifáticos	743	1.105	-	2.582	1.270	2.625	-	897	853	6.814	1578	917	988	inexistente
C8-C10 Alifáticos	3.734	3.077	1381	-	2.762	741	-	448	-	6.096	786	1107	1.919	inexistente
C10-C12 Alifáticos	-	-	-	-	-	607	-	-	-	-	-	-	-	inexistente
C13-C16 Alifáticos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	inexistente
C17-C21 Alifáticos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	inexistente
C6-C8 Aromáticos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	inexistente
C8-C10 Aromáticos	333	473	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	inexistente
TPH Total	1.554	1.340	-	1.354	-	5.976	1.415	-	-	1.945	-	-	721	600 ⁽¹⁾

- : não detectado ou abaixo do valor de intervenção; (1): Valor Orientador Cetesb (2006);

(b)

Parâmetros $\mu\text{g L}^{-1}$	Amostras												Valor de Intervenção
	PM 20	PM 21	PM 22	PM 23	PM 24	PM 25	PM 26	PM 27	PM 28	PM 29	PM 30	PM 31	
C6-C8 Alifáticos	1.207	-	924	806	694	440	470	851	-	339	1.190	19.926	inexistente
C8-C10 Alifáticos	624	-	4449	3257	1730	2154	3756	863	-	597	3008	11.552	inexistente
C10-C12 Alifáticos	-	-	309	-	-	-	-	7143	-	-	-	516	inexistente
C13-C16 Alifáticos	-	-	507	-	-	-	-	27212	-	-	-	-	inexistente
C17-C21 Alifáticos	-	-	481	-	-	-	-	26900	-	-	-	-	inexistente
C6-C8 Aromáticos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5841	inexistente
C8-C10 Aromáticos	-	-	-	418	-	-	-	-	-	-	-	6665	inexistente
TPH Total	769	-	4.164	1.170	849	-	1.720	116.352	1.083	-	-	8.897	600 ⁽¹⁾

- : não detectado ou abaixo do valor de intervenção; (1): Valor Orientador Cetesb (2006);

Foram detectadas também concentrações abaixo do limite de intervenção para TPH Total nos poços: PM-08 ($474 \mu\text{g L}^{-1}$), PM-17 ($550 \mu\text{g L}^{-1}$), PM-18 ($586 \mu\text{g L}^{-1}$), PM-21 ($373 \mu\text{g L}^{-1}$), PM-25 ($428 \mu\text{g L}^{-1}$), PM-30 ($445 \mu\text{g L}^{-1}$).

Resultados Analíticos para PAH

Não foram identificadas amostras com concentrações superiores as estabelecidas pelo Limite de Intervenção dos Valores Orientadores de Comparação adotados CETESB (2005), USEPA (2011) e Lista Holandesa (2009), considerando os valores para água subterrânea. No PM-26, escolhido como alvo para os estudos experimentais foram verificadas concentrações apenas para os seguintes compostos:

- **Naftaleno:** PM-26 (36,0 μgL^{-1})
- **Acenafteno:** PM-26 (0,18 μgL^{-1})
- **Fenantreno:** PM-26 (0,21 μgL^{-1})

Todos os valores observados mantiveram-se abaixo dos Valores Orientadores adotados.

Resultados Analíticos para Metais dissolvidos

A Tabela 18 (a e b) contêm os resultados para concentrações detectadas acima dos Valores de Intervenção:

Tabela 18. Resultados analíticos para metais em água subterrânea (a) e (b)

(a)

Parâmetros μgL^{-1}	Amostras											Valor de Intervenção
	PM 02	PM 04	PM 08	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	
Ferro	30.079	16.638	4.565	20.518	4.612	10.870	24.666	7.617	-	2.794	3.672	300 ⁽¹⁾
Manganês	-	-	571	568	-	-	-	895	1.228	-	-	400 ⁽¹⁾

- : não detectado ou abaixo do valor de intervenção; (1): Valor Orientador Cetesb (2005);

(b)

Parâmetros μgL^{-1}	Amostras											Valor de Intervenção
	PM 18	PM 19	PM 21	PM 22	PM 23	PM 24	PM 25	PM 26	PM 27	PM 28	PM 30	
Ferro	106.001	14.321	845	438	797	2.559	1.506	26.121	2.452	404	1.572	300 ⁽¹⁾
Manganês	424	-	-	-	414	-	-	-	-	-	-	400 ⁽¹⁾

- : não detectado ou abaixo do valor de intervenção; (1): Valor Orientador Cetesb (2005);

No PM-26, escolhido como alvo para os estudos experimentais foram verificadas concentrações abaixo dos Valores de Intervenção apenas para os seguintes compostos:

- **Alumínio (Al):** PM-26 ($103 \mu\text{gL}^{-1}$)
- **Manganês (Mn):** PM-26 ($106 \mu\text{gL}^{-1}$)
- **Zinco (Zn):** PM-26 ($95 \mu\text{gL}^{-1}$)

Resultados Analíticos para Etanol, Alcalinidade e Carbono Orgânico Total (COT) na água subterrânea

Não foram detectadas concentrações de **Etanol** em nenhuma das amostras coletadas. Os resultados de **Alcalinidade** apontaram concentrações variando de $6,83 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ (PM-06) a $312,0 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ (PM-31). Os resultados de **Carbono Orgânico Total – COT** apontaram concentrações variando de $<0,5 \%$ (PM-04 PM-14 e PM-24) a 12 mg/L (PM-26) (Tabela 19).

Tabela 19. Resultados de Alcalinidade e COT na água subterrânea

Poço de Monitoramento	Parâmetros	
	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /Kg)	Carbono Orgânico Total – COT (mg/L)
PA -01	19,5	1,3
PA -02	137,5	2,1
PM-02	32,2	3,1
PM-03	30,2	2,1
PM-04	283,7	2,3
PM-05	9,75	<0,5
PM-06	6,83	2,1
PM-07	79,0	1,9
PM-08	41	1,4
PM-10	292,5	5,9
PM-11	255,5	2,9
PM-12	25,3	1,5
PM-13	40	1,5
PM-14	78	<0,5
PM-15	139,4	5,4
PM-16	103,4	1,3
PM-17	230,1	1,8
PM-18	109,2	1,9
PM-19	41,9	0,87
PM-20	198,9	1,1
PM-21	10,7	2,3
PM-22	31,2	2,7
PM-23	41	4,5
PM-24	166,7	<0,5
PM-25	49,7	2,8
PM-26	41,9	12
PM-27	93,6	2,2
PM-28	42,9	0,71
PM-29	8,78	2,1
PM-30	180,4	1,5
PM-31	312	3,6

7.5. Resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados comparativos provenientes das amostras encaminhadas para análises mineralógicas, análises químicas, pH, capacidade de troca catiônica, extrações nítricas e extrações aquosas. As amostras provenientes das colunas 1, 2 3 e 4 passaram por diferentes períodos de ozonização e seus resultados foram comparados entre si e aos resultados obtidos para a amostra da coluna 0, a qual não foi ozonizada.

Análises mineralógicas

Na Figura 45 são apresentados os resultados de difração de Raios X das amostras de solo das colunas 0 a 4.

Figura 45 - Difração de Raios X dos solos das colunas 0, 1, 2, 3 e 4 indicando presença essencial de Caulinite e Gibbsita

Observa-se que não houve alteração dos argilominerais do solo em função dos tempos de ozonização de cada coluna.

Análises químicas

A Tabela 20 e Tabela 21 contêm os resultados referentes à composição química dos elementos maiores e traços das amostras de solo (Coluna 0 a Coluna 4).

**Tabela 20. Composição química das amostras de solo
(elementos maiores - %)**

Amostra Analitos	Coluna 0	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
SiO ₂	40,25	42,42	41,27	40,72	41,44
Al ₂ O ₃	33,28	32,54	32,51	33,04	32,79
Fe ₂ O ₃	10,19	9,32	9,94	10,09	10,03
K ₂ O	0,16	0,20	0,17	0,17	0,17
MgO	<0,01	<0,01	0,10	<0,01	<0,01
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CaO	0,04	0,02	0,40	0,03	0,03

**Tabela 21. Resultados das análises químicas das amostras de solo
(elementos traço - mgkg⁻¹)**

Amostra Analitos	Coluna 0	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Valor de Intervenção (uso industrial)
Cr	97	97	98	105	108	400
Ni	18	15	19	19	18	130
Pb	6	8	6	6	7	900
Zn	46	45	55	46	45	2000

Não foram identificadas concentrações acima dos valores de intervenção para uso industrial da Resolução CONAMA nº 420 de 28/12/2009 e Decisão de Diretoria nº 195 de 23/11/2005 da CETESB.

pH e Capacidade de Troca Catiônica

As determinações de pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos solos (Tabela 22) foram realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agrônomo de Campinas através do

método de Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais (INSTITUTO AGRONÔMICO, 2001).

Tabela 22. Dados dos atributos do solo (colunas 0 a 4)

Amostras	pH (CaCl ₂)	pH (KCl)	ΔpH	M.O. (g/dm ³)	Al	H ⁺ Al	K	Ca	Mg	T	t	V	m
					(mmolc/dm ³)							V (%)	
Coluna 0	5,5	5,7	+0,2	6	0,06	16	0,9	8	1	25,96	9,96	38	0,60
Coluna 1	5,6	5,8	+0,2	6	0,06	16	1,1	7	1	25,16	9,16	36	0,65
Coluna 2	4,9	5,2	+0,3	6	0,06	18	0,8	5	1	24,86	6,86	27	0,87
Coluna 3	5,5	5,8	+0,3	6	0,05	15	1	7	1	24,05	9,05	38	0,55
Coluna 4	5,6	5,8	+0,3	6	0,04	15	0,9	7	1	23,94	8,94	37	0,45

M.O.: Matéria Orgânica; T = C.T.C. a pH 7; t = C.T.C. efetiva; m = % saturação por Al; V: Saturação por Bases da CTC a pH 7

As cargas das partículas coloidais do solo são determinadas pelos valores de ΔpH, calculada pela relação $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{CaCl}_2} - \text{pH}_{\text{KCl}}$. Valores positivos de ΔpH indicam predominância de cargas negativas, aptas a adsorver cátions (HYPOLITO et al., 2011).

Os valores de CTC a pH = 7 (T) para todas as colunas variaram de 23,94 a 25,96 mmol/dm³ que correspondem a 2,4 a 2,6 cmol/dm³. Tais resultados são considerados baixos confirmando a predominância de caulinita argilomineral 1:1 com baixa atividade de adsorção. Estes resultados são característicos de regiões tropicais, onde os solos são intemperizados, com predomínio de argilas de baixo poder de adsorção e teor de matéria orgânica baixo a médio (LOPES & GUILHERME, 2004).

Para a porcentagem de saturação por bases da CTC a $\text{pH} = 7$ (V), foram obtidos resultados que variaram entre 36% e 38%, tais valores são considerados baixos a médios. O valor de $V = 27\%$, correspondente à coluna 2 que foi considerado um ponto anômalo e, descartado os resultados referentes à coluna 2 serão discutidos adiante. Os resultados indicam que a porcentagem de cargas negativas na superfície coloidal que apresentam potencial de troca ocupados por bases trocáveis (K, Ca, Mg) a $\text{pH} = 7$ variaram entre 36% e 38% ao longo do processo de injeção de ozônio.

A porcentagem de saturação por alumínio (m) reflete o teor de cargas negativas no solo ocupadas por Al^{+3} trocável. Geralmente, quanto maior o teor de Al^{+3} trocável mais ácido é um solo, menores os teores de K, Ca e Mg e maior a porcentagem de saturação por Al^{+3} . Os valores de m apresentaram variação de 0,60% a 0,45%, apesar de serem considerados baixos tais resultados são coerentes com a acidez do solo, que apresentaram valores considerados como sendo de média a baixa acidez. O valor de $m = 87\%$, correspondente à coluna 2, como já mencionado, foi considerado um ponto anômalo e portanto foi excluído.

Extrações Iônicas

A Tabela 23 (a e b) contém os resultados referentes às extrações aquosas e nítricas realizadas para quantificação de cátions, respectivamente em solução intersticial e total (adsorvido + intersticial).

Tabela 23. Resultados das extrações nítricas (a) e aquosas (b) (mgL^{-1})

(a)

Analito Amostra	Al^{3+}	Fe_{Total}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
COLUNA 0	24,60	8,70	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
COLUNA 1	28,70	9,90	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	0,10
COLUNA 2	13,80	5,70	0,64	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
COLUNA 3	21,00	7,30	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
COLUNA 4	19,60	7,00	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05

(b)

Analito Amostra	Al^{3+}	Fe_{Total}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
COLUNA 0	3,90	<0,50	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
COLUNA 1	3,70	<0,50	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	0,07
COLUNA 2	3,90	<0,50	0,64	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
COLUNA 3	3,80	<0,50	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
COLUNA 4	4,00	<0,50	0,65	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05

Uma vez determinados os teores das extrações nítricas e aquosas é possível quantificar os teores adsorvidos (extração nítrica – extração aquosa), cujos resultados encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24. Cátions adsorvidos (mgL^{-1})

Analito Amostra	Cátions adsorvidos						
	Al^{3+}	Fe_{Total}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
COLUNA 0	20,70	8,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COLUNA 1	25,00	9,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
COLUNA 2	9,90	5,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COLUNA 3	17,20	7,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COLUNA 4	15,60	7,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Os resultados observados para as extrações nítricas e aquosas indicam que os elementos traço de interesse não estão adsorvidos na superfície e nem mesmo presentes na solução intersticial. Assim, embora o Cr^{2+} seja susceptível a reações de óxido-redução, o fato de não estar posicionado na superfície do argilomineral impede que o mesmo seja oxidado pela ação do ozônio aplicado ao solo durante o experimento.

A mobilidade dos cátions Ni^{2+} e Pb^{2+} depende apenas da variação de pH e portanto não exercem demanda por ozônio. Os resultados indicaram que ambos fazem parte da estrutura cristalina, não estando adsorvidos na superfície do argilomineral e também não tendo sido detectados na solução intersticial.

O Zn^{2+} foi detectado pontualmente adsorvido e em solução na coluna 1, o zinco não sofre reações de óxido-redução e portanto não exerce demanda por ozônio. As concentrações detectadas estão abaixo do valor de intervenção estabelecido pela CETESB para a qualidade das águas subterrâneas como 5 mgL^{-1} .

Para os elementos maiores, os resultados das extrações nítricas indicaram concentrações adsorvidas ao argilomineral para Al^{3+} e Fe_{Total} . O Mn^{2+} não foi detectado adsorvido e também não faz parte da estrutura cristalina do argilomineral, estando presente apenas na solução intersticial. Embora sejam susceptíveis as reações de oxido redução, as concentrações de Mn^{2+} na solução intersticial mantiveram-se constantes, indicando que não houve interação com os agentes oxidantes devido a injeção do ozônio.

De acordo com os resultados, tanto o Al^{3+} e Fe_{Total} apresentaram

tendência de queda nas concentrações dos cátions adsorvidos no argilomineral.

Para o ferro o principal mecanismo responsável pela diminuição na concentração adsorvida é a hidrólise do Fe^{3+} (Figura 46).

Figura 46 - Resultados da extração níttrica para Fe_{Total}

A presença de Fe^{2+} nos resultados da extração níttrica indicam que o pH da solução intersticial apresenta caráter ácido. Por outro lado, a injeção de ozônio promove oxidação do ferro (II) a ferro (III), conforme eq. (24), que se hidrolisa precipitando óxido hidratado de ferro (III) conforme eq. (25), que gera na superfície do coloide uma capa ocupando parte dos sítios de adsorção. O hidróxido de ferro (III) apresenta-se como coloide, em suspensão na solução intersticial, e em pequena quantidade como íons ferro trivalente.

Precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ associado á partícula coloidal é evidenciada pelo pico de concentração de Fe_{Total} detectado aos 10 minutos de ozonização (coluna 1) e essa associação impediu a presença de ferro na solução intersticial em quantidades expressivas.

Os dados também evidenciam que a acidez como consequência da hidrólise foi de pouca importância, uma vez que não se detectou ions ferro na solução intersticial.

Os valores de Fe_{total} detectados nas extrações nítricas superam o limite de intervenção estabelecido pela CETESB para a qualidade da água subterrânea, cujo valor é $0,3 \text{ mgL}^{-1}$.

O Al^{3+} apresentou comportamento geoquímico bastante semelhante ao do Fe^{3+} , entretanto não é susceptível a reações de oxirredução.

As concentrações para cátions adsorvidos variaram de $28,7 \text{ mg/L}$ até $19,6 \text{ mg/L}$ (Figura 47) enquanto as concentrações de Al^{3+} variaram de $3,7 \text{ mg/L}$ a $4,0 \text{ mg/L}$ (Figura 48). Como se nota, todos os valores encontram-se acima do padrão da CETESB, estabelecido em $0,2 \text{ mg/L}$ ou $200 \mu\text{g/L}$, indicando, desde já, efeitos indesejáveis consequentes da aplicação do ozônio para descontaminação de compostos orgânicos.

Figura 47 - Cátions de Al³⁺ adsorvidos

Figura 48 - Cátions de alumínio em solução intersticial

Assim como o que acontece com o Fe³⁺, a hidrólise do Al³⁺ forma hidroxocompostos que irão se precipitar formando uma capa no colóide responsável pelo pico de concentração detectado após 10 minutos de ozonização (coluna 1).

Os íons de ferro e os de alumínio coexistem no sistema e, assim, parte do Al³⁺ encontra-se ligado às partículas coloidais do solo (hidróxido de alumínio),

parte fica na solução como Al^{3+} , e na forma de hidroxicompostos como $[\text{AlOH}]^{2+}$ e $[\text{AlOH}_2]^+$.

O fato do Al^{3+} ter sido detectado na solução e o ferro não, é devido ao fato de que sob um mesmo pH o Fe^{3+} ($K_{\text{s Fe(OH)}_3} = 1,5 \times 10^{-39}$) precipita primeiro que o Al^{3+} ($K_{\text{s Al(OH)}_3} = 1,5 \times 10^{-32}$) pois seu produto de solubilidade é muito menor.

Comportamento iônico da coluna 2

Analizando os resultados da coluna 2, constatou-se pontos que não seguiram o padrão esperado. Desta forma, foi realizada mais uma investigação sobre o tipo de material que compõe o perfil da coluna coletora (*Liner*) com a fração utilizada no experimento 1.

Segundo a descrição de campo (perfil da sondagem SO-13), o solo segue da superfície até aproximadamente 10,40 m com coloração marrom avermelhada, saturado, predominantemente argiloso e pouca areia fina. A partir de 10,40 até 12,22 m de profundidade o solo assume composição argilo – siltoso, pouca areia fina e baixo teor de umidade.

A Figura 49 apresenta amostras do solo da coluna 2 e as respectivas posições no perfil da sondagem SO-13/PM-16.

Figura 49 - Amostras de solo do perfil de sondagem correspondentes a coluna 2

Com base nestas informações uma amostra de solo coletada a 8,70 m e outra a 10,53 m de profundidade foram submetidas a uma avaliação tátil visual e encaminhadas para análises químicas (Tabela 24), pH e CTC (Tabela 25).

O exame tátil visual das duas amostras: coluna 0 (8,70 m de profundidade) e coluna 2 (profundidade de 10,53 m), permitiu identificar uma diferença significativa entre as duas amostras. A amostra da coluna 0 é moldável com predomínio de partículas argilosas, e o material da coluna apresentou, em relação à granulometria, padrão heterogêneo indicando que o não é moldável e composto por argila siltosa e areia fina.

Na Tabela 25 tem-se os resultados das análises químicas de amostras

do topo, das duas profundidades e da coluna 2; na Tabela 26 são apresentados os atributos do solo das amostras das duas profundidades e da coluna 2.

Tabela 25. Composição química dos materiais de duas profundidades diferentes

Amostra Análito	Coluna 0	SO-13 (8,70 m)	Coluna 2	SO-13 (10,53 m)
SiO ₂	40,25	36,97	41,27	42,64
Al ₂ O ₃	33,28	34,42	32,51	32,31
Fe ₂ O ₃	10,19	10,49	9,94	9,77
K ₂ O	0,16	0,12	0,17	0,20
MgO	<0,01	<0,01	0,10	<0,01
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02
CaO	0,04	0,04	0,40	0,01

Tabela 26. Dados de atributos do solo dos materiais de duas profundidades diferentes

Amostras	pH (CaCl ₂)	pH (KCl)	ΔpH	M.O. (g/dm ³)	Al	H ⁺ Al	K	Ca	Mg	T	t	V	m
					(mmolc/dm ³)							(%)	
Coluna 0	5,5	5,7	+0,2	6	0,06	16	0,9	8	1	25,96	9,96	38	0,60
SO-13 8,70 m	5,8	6,1	+0,3	7	0,06	16	0,7	8	2	26,70	10,76	40	0,60
Coluna 2	4,9	5,2	+0,3	6	0,06	18	0,8	5	1	24,86	6,86	27	0,87
SO-13 10,5 m	5,1	5,5	+0,3	6	0,05	16	1,1	6	2	25,10	9,15	36	0,55

M.O.: Matéria Orgânica; T = C.T.C. a pH 7; t = C.T.C. efetiva; m = % saturação por Al; V: Saturação por Bases da CTC a pH 7

Os dados analíticos das três amostras indicam que a coluna 2 possui cerca de 2% (em relação coluna 0) e 10% (em relação a coluna SO-13 8,70 m) mais sílica que as outras duas, além disso, graças as características

granulométricas mais siltosas que compõem o solo nessa região e claramente argilosa nas regiões vizinhas comprovam o comportamento diferenciado da coluna 2.

Essas características, isto é, a maior porosidade do solo da coluna 2 em relação às outras, permite que as taxas de infusão do ozônio sejam maiores nessa coluna. Existe, portanto, um ambiente mais propício para troca de gases e maior difusão do gás ozônio no ambiente da coluna 2. Este fato provoca uma aceleração nas taxas de reação e dos mecanismos que controlam a diminuição dos teores dos cátions metálicos de interesse adsorvidos, resultando nos baixos valores observados para a coluna.

Cálculo das concentrações máximas adsorvidas

Através de uma regressão linear a partir da extrapolação da reta obtida pela projeção das concentrações adsorvidas do cátion metálico de interesse em função do inverso da raiz quadrada do tempo, é possível determinar a concentração máxima, ou seja a concentração quando se atinge o equilíbrio da remediação.

Ressalta-se que os valores referentes à coluna 0 foram excluídos, uma vez que para o tempo $T = 0$ implicaria em uma divisão por zero ou uma função inexistente.

As incertezas foram ponderadas a partir do coeficiente de determinação, também chamado de R^2 , o qual mede o grau de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a Regressão linear, em relação aos valores

observados. O R^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados, portanto quanto maior o R^2 , mais explicativo é modelo, pois melhor ele se ajusta à amostra.

Os resultados indicaram um intervalo para as concentrações máximas em solução e no colóide, após o instante que as reações e mecanismos de mobilidade iônica cessaram. Tal instante foi determinado em função da estabilização da segunda casa decimal das concentrações em mg/L.

A Figura 50 ilustra a análise correspondentes para o Al^{3+} .

Figura 50 - Cátions adsorvidos de Al^{3+} em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

Para o modelo estatístico linear foi obtido $R^2 = 0,4015$, isto significa que 40,15% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo.

A Figura 51 apresenta a extrapolação da reta obtida pela projeção das concentrações do Al^{3+} em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

Figura 51 - Concentração máxima adsorvida de Al³⁺

A concentração máxima de Al³⁺ adsorvido será de 4,44 mg/L, as concentração estabilizará em aproximadamente 64000 minutos ou 44 dias.

Considerando que após 40 minutos de ozonização a concentração detectada de Al³⁺ adsorvido foi de 15,6 mg/L e a menor concentração a ser atingida foi estimada em 4,44 mg/L, é possível estimar que a variação da concentração, dada pela equação abaixo, será acrescentada às concentrações em solução intersticial.

$$\Delta[\text{Al}^{3+}]_{\text{adsorvido}} = 15,6 - 4,44 = 11,16 \text{ mg/L}$$

Após 40 minutos de ozonização a concentração detectada de Al³⁺ na solução intersticial foi de 4,0 mg/L. Portanto a estimativa para a concentração máxima a ser observada na solução intersticial é dada por:

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{intersticial}} = 4,0 + 11,16 = 15,16 \text{ mg/L}$$

Assim, é possível assumir que as concentrações detectadas em campo para água subterrânea poderão ter seu valor aumentado em até 15,16 mg/L.

A Figura 52 ilustra a análise desempenhada para o Fe_{Total} .

Figura 52 - Cátions adsorvidos de Fe_{Total} em função do inverso da raiz quadrada do tempo

Para o modelo estatístico linear foi obtido $R^2 = 0,513$, isto significa que 51,30% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo.

A Figura 53 apresentam a extrapolação da reta obtida pela projeção das concentrações do Fe_{Total} em função do inverso da raiz quadrada do tempo.

Figura 53 – Concentração máxima adsorvida de Fe_{Total}

A concentração máxima de Fe_{total} adsorvido será de 3,48 mg/L e se estabilizará em aproximadamente 80000 minutos ou 55 dias.

Considerando que após 40 minutos de ozonização a concentração detectada de Fe_{total} adsorvido foi de 7,0 mg/L e a menor concentração a ser atingida foi estimada em 3,48 mg/L é possível estimar que a variação da concentração adsorvida, dada pela equação abaixo, será acrescentada às concentrações em solução intersticial.

$$\Delta[Fe_{Total}] = 7,0 - 3,48 = 3,52 \text{ mg/L}$$

Para o Fe_{Total} , não foram detectadas concentrações de cátions na solução intersticial. Assim, é possível assumir que as concentrações detectadas em campo para água subterrânea poderão ter seu valor aumentado em até 3,52 mg/L.

8. CONCLUSÕES

O solo da área de estudo é predominantemente constituído de Caulinita, além da ocorrência de Gibbsita. Apesar dos valores de ΔpH serem positivos indicando que a superfície coloidal é carregada negativamente e atraem cátions, a Caulinita é um argilomineral 1:1 que confere ao solo um baixo poder de adsorção catiônica e consequentemente baixo valor de CTC.

Os resultados das análises químicas determinadas por Fluorescência de Raios X, indicaram, como era de se esperar, teores elevados de alumínio e ferro por se tratar de um silicato de alumínio (filossilicato) que compõe a caulinita. Também foram identificados elementos traços com potencial tóxico como o Cr, Pb, Zn e Ni.

Os resultados obtidos a partir das extrações nítricas e extrações aquosas das diferentes frações do solo indicaram que os elementos traços Cr, Pb e Zn Ni fazem parte da estrutura cristalina do argilomineral com pouca probabilidade de se encontrarem expostos na superfície e desta forma pouco susceptíveis a reações de óxido redução. Portanto a utilização da técnica de oxidação através do ozônio para remediação dos hidrocarbonetos de petróleo existentes na área não implicará na mobilização desses metais pesados para a água subterrânea, fato que agravaria o cenário da contaminação já existente.

O zinco foi pontualmente detectado adsorvido junto a superfície do argilomineral e em solução intersticial sob a forma de Zn^{2+} . Suas concentrações

adsorvidas associada ao argilomineral e mesmo em solução intersticial estão abaixo do valor de intervenção estabelecido pela CETESB para a qualidade das águas subterrâneas como 5 mg/L ou 5000 µg/L.

A aplicação da técnica de remediação pela injeção de ozônio pode, dependendo dos atributos do solo, liberar íons poluentes como Al^{3+} e Fe^{3+} que podem encontra-se disponíveis no sistema solo/ O_3 .

Seus teores diminuem com o aumento do tempo de injeção de O_3 .

As concentrações de Al^{3+} adsorvidos variaram de 20,7 mg/L até 9,9 mgL⁻¹ enquanto que as concentrações de Al^{3+} na solução intersticial variaram de 3,7 mg/L a 4,0 mg/L, todos os valores estão acima do padrão da CETESB para qualidade da água subterrânea, estabelecido em 0,2 mg/L ou 200 µg/L.

A ocorrência do Al^{3+} em solução indica que a competição de cátions H^+ , ainda presentes na solução, com os hidróxicompostos ($[\text{AlOH}]^{2+}$ e $[\text{AlOH}_2]^+$) já adsorvidos causam o deslocamento dos mesmos da camada precipitada por serem espécies estáveis em relação a acidez do meio.

A extrapolação da reta obtida pela projeção das concentrações do Al^{3+} em função do inverso da raiz quadrada do tempo indicou que, se mantidas as condições de acidez, a concentração máxima de Al^{3+} adsorvido será de 4,44 mgL⁻¹, estabilizando-se em aproximadamente 44 dias.

O Fe_{Total} adsorvido detectado à partir das extrações nítricas e aquosas apresentou concentrações que variaram de 5,70 a 9,90 mg/L, acima do limite de intervenção estabelecido pela CETESB para a qualidade da água subterrânea, cujo valor é de 0,3 mg/L ou 300 µg/L. Assim, foi possível inferir que as

concentrações detectadas em campo para água subterrânea poderão ter seu valor aumentado em até 15,16 mg/L.

A extrapolação da reta obtida pela projeção das concentrações do Fe_{Total} em função do inverso da raiz quadrada do tempo indicou que, se mantidas as condições de acidez, a concentração máxima de Fe_{total} adsorvido será de 3,48 mg/L, estabilizando-se em aproximadamente 55 dias, sendo possível inferir que as concentrações detectadas em campo para água subterrânea poderão ter seu valor aumentado em até 3,52 mg/L.

Em relação ao Mn^{2+} , apesar de ser susceptível às reações de óxido-redução, suas concentrações na solução intersticial se mantiveram constantes, indicando que não houve interação com os agentes oxidantes pela injeção de ozônio.

9. BIBLIOGRAFIA

ABNT (2007) – Norma NBR 15.495-1 - Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 1: Projeto e Construção. 25p.

ADAMS, J.A., and K.R. REDDY.1997. The effect of grain size distribution on air sparging efficiency. *In Situ and On-Site Bioremediation*, Vol 1, ed. B.C. Alleman and A. Leeson, 165-172. Columbus, Ohio: Battelle Press.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR, 1999. Toxicological profile for lead. Atlanta: 587 p.

ALLOWAY, B.J. (1995). Heavy Metals in Soils. London: Blackie Academic & Professional

ANDERSON, R. A. Chromium metabolism and its role in disease processes in man. *Clin. Physiol. Biochem.*, Basel, v. 4, n. 1, p. 31-41, 1986.

ARCADIS, 2009. Relatório Técnico de Investigação Ambiental Confirmatória – ETD Oratório. Novembro de 2009.

ARCADIS, 2010a. Relatório Técnico de Avaliação Ambiental Preliminar (Fase I) - ETD Oratório. Novembro de 2010.

ARCADIS, 2010b. Relatório Técnico de Investigação Ambiental Detalhada (Fase III) da Qualidade do Solo e Água Subterrânea e Avaliação de Risco à Saúde Humana, ETD Oratório. Novembro de 2010

ASTM D6771 (2002). Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used for Ground-Water Quality Investigations. 7pg. (<http://www.astm.org/Standards/D6771.htm>)

BROOKS MC, WISE WR, ANNABLE MD. 1999. Fundamental changes in in situ air sparging flow patterns. *Ground Water Monit Remediat* 19:105–113.

CHAO K-P, ONG SK, HUANG M-C. 2008. Mass transfer of VOCs in laboratory-scale air sparging tank. *J Hazard Mater* 152:1098–1107.

CLAYTON W.S. 1998. Ozone and contaminant transport during in-situ ozonation. In Wichramanayake GB, Hinchee RE, eds, *Physical, Chemical, and Thermal Technologies*. Battelle Press, Columbus, OH, USA, pp 389–395.

CLAYTON W. S. 2000. Remediation of organic chemicals in the vadose zone – injections of gasphase oxidants: ozone gas. In Looney BB, Falta R, eds, *Vadose Zone Science and Technology Solutions*. Battelle Press, Columbus, OH, USA, pp 1049–1054.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO – CETESB (2006). Procedimento para a Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC). Anexo VII da Decisão da Diretoria da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB no 010/2006/C de 26 de Janeiro de 2006. http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/decisao_diretoria_26_01_06.pdf

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO – CETESB (2005). Valores Orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Decisão da

Diretoria da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB no 195-2005-e de 23 de novembro de 2005
http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE _ CONAMA 2009. Resolução no 420 de 28 de dezembro de 2009. Conselho Nacional do Meio-Ambiente. Ministério do Meio Ambiente/Conselho Nacional do Meio Ambiente- Brasil

DOWIDEIT P, VON SONNTAG C. 1998. Reaction of ozone with ethane and its methyl- and chlorinesubstituted derivatives in aqueous solution. Environ Sci Technol 32:1112–1119.

DAHMANI MA, AHLFELD DP, JI W, FARRELL M. 1994. Air sparging laboratory study. In Hinchey RE, ed, Air Sparging for Site Remediation. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp 108–111.

ELDER CR, BENSON CH. 1999. Air channel formation, size, spacing and tortuosity during air sparging. Ground Water Monit Remediat 19:171–181.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. 1996 –“Low flow (Minimal Drowdown) Ground-Water Sampling Procedures”

FATOR AMBIENTAL, Relatório Técnico de Investigação ambiental Detalhada – ETD Oratório – P1200-R242-11, 2012.

FETTER, C.W., Applied Hydrogeology – Fourth Edition. Prentice-Hall, Inc. 2001.

HEIN GL, GIERKE JS, HUTZLER NJ, FALTA RW. 1997. Three-dimensional experimental testing of a two phase flow-modeling approach for air sparging. *Ground Water Monit Remediat* 17:222–230.

HYPOLITO R, ANDRADE S, EZAKI S, *Geoquímica da interação: água, rocha, solo: estudos preliminares* – São Paulo: All Print Editora, 2011.

HYPOLITO, R. 1980. *Criptomelana – Síntese e Estabilidade*. Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 160p.

HOIGNE´ J, BADER H. 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: Non-dissociating organic compounds. *Water Res* 17:173–183.

HOIGNE´ J, BADER H. 1983B. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II: Dissociating organic compounds. *Water Res* 17:185–194.

HOLLEMAN, ARNOLD F.; WIBERG, EGON; WIBERG, NILS;. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. [S.l.]: Walter de Gruyter, 1985. Capítulo: Mangan, 1110–1117 p

HSU I-Y, MASTEN SJ. 2001. Modeling transport of gaseous ozone in unsaturated soils. *J Environ Eng* 127:546–554.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS – IAC. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agronômico, 2001.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT (1981). *Mapa Geológico de São Paulo – Nota Explicativa – Volume I*.

INTERSTATE TECHNOLOGY REGULATORY COUNCIL - ITRC, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd edition, January 2005.

JI, W., A. DAHMANI, D.P. AHLFELD, J.D. LIN, and E. HILL III. 1993. Laboratory study of air sparging: Air flow visualization. *Ground Water Monitoring and Remediation* 13, n° 4: 115-126.

JUNCOSA, S.G.T. 1993. Removal of Benzene and TCE from Water and Soil by Air Sparging. Master's thesis, Department of Civil Engineering. University of Massachusetts-Lowell.

KABATA, A.; PENDIAS, H. (2001). Trace elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton London New York Washington, D.C. Third Edition

KAINULAINEN T, TUHKANEN T, VARTIAINEN T, HEINONEN-TANSKI H, KALLIOKOSKI P. 1994. The effect of different oxidation and filtration processes on the molecular size distribution of humic material. *Water Sci Technol* 30:169–174.

KIM J, CHOI H. 2002. Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH contaminated unsaturated soils. *J Contam Hydrol* 55:261–285.

LANGLAIS B, RECKHOW DA, BRINK DR. 1991. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA. 569 p.

LIM HN, HWANG TM, KANG JW. 2002. Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: Kinetics and mechanism. *Water Res* 36:219–229.

LOPES, A. S. & GUILHERME L. R. G., 2004. Interpretação de análise de solo – Conceitos e Aplicações. Boletim Técnico nº 2. Associação Nacional para Difusão Adubos, 36p.

MCBRIDE, M.B. (1994). Environmental Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 415p.

MERTZ, W. Chromium in human nutrition: a review. J. Nutr., Philadelphia, v. 123, n. 4, p.626-633, Apr. 1993.

OHLENBUSCH G, HESSE S, FRIMMEL FH. 1998. Effects of ozone treatment on the soil organic matter on contaminated sites. Chemosphere 37:1557–1569.

POHLAND, F.G. (1992). Managing Co-Disposal Effects on Leachate and Gas Quality. CHRISTENSEN, T.H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (Eds.) Landfilling of Waste: Leachate. London, Chapman & Hall, p. 139 – 165.

RICCOMINI, C. O Rift continental do Sudeste do Brasil. 1989. 256 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

RICCOMINI, C; COIMBRA, A. M. (1992). Tectônica e Sedimentação na Bacia de São Paulo. In: Problemas Geológicos e Geotécnicos na Região Metropolitana de São Paulo, São Paulo. ABAS, ABGE, SBG, pg. 21-45.

ROCHA.G. (2005). Mapa da águas subterrâneas do Estado de São Paulo – Nota explicativa [coordenação geral] – São Paulo: DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica: IG – Instituto Geológico: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: CPRM – Serviço Geológico do Brasil.

SHEPPARD, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silty-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24: 151-158.

SIEGRIST R.L. et al. (eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, doi: 10.1007/978-1-4419-7826-4_4, # Springer Science+Business Media, LLC 2011.

SPOSITO, G. (1989). *The Chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 277p.

SUNDERMAN, J.R. F.W.; DINGLE, B; HOPPER, S.M.; SWIFT, T. (1998). Acute Nickel Toxicity in Eletroplating Workers who Accidentally Ingestes a Solution of Nickel Chloride. *Am.J. Ind. Med.*, New York, vol. 14, p.257-266.

STAEHELIN J, HOIGNE' J. 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol* 16:676–681.

TAKENO N, 2005. Atlas of EH-pH diagrams – Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419.

TOMIYASU H, FUKUTOMI H, GORDON G. 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg Chem* 24:2962–2966.

THORNTON, I., 1995. *Metals in Global Environment*; Ottawa: Int. Council; 1st ed., 53 p.

TUNG, V.X., and V.K. Dhir. 1988. A hydrodynamic model for two-phase flow through porous media. *International Journal of Multiphase Flow* 14 no. 1: 47-65.

UREN, N.C. (1992). Forms, Reactions and Availability of Nickel in Soils. In: SPARKS, D.L. (Ed.) *advances in Agronomy*, v.48. Academic press, Inc. p. 141-203.

USEPA United States Environmental Protection Agency. Regional Screening Level (RSL) Summary Table November 2011.

U S Environmental Protection Agency – EPA (1996). EPA/540/S-95/504 - Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-Water Sampling Procedures. 12p. (<http://www.epa.gov/tio/tsp/download/lwflw2a.pdf>)

VROM (2009). The Circular on Soil Remediation 2009 (Circulaire Bodemsanering 2009). Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment DBO/1999226863.

WEHRLE, K. 1990, In situ cleaning of CHC contaminated sites: Model-scale experiments using air injection (in situ stripping) method in granular soils. In *Contaminated Soils '90*. ed. F. Arenak, M. Hinsenveld, and W.J. van den Brink, 1061-1062. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. (1995). Environmental Health Criteria n. 165 Inorganic Lead. Geneva p. 25-35

WHO (2010) Aluminium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, World Health Organization (WHO/HSE/WSH/10.01/13).